



# La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations enterrées sous protection cathodique.

Ibrahim Ibrahim

## ► To cite this version:

Ibrahim Ibrahim. La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations enterrées sous protection cathodique.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2008. Français. NNT : 2008PAO66605 . tel-01348986

**HAL Id: tel-01348986**

**<https://theses.hal.science/tel-01348986>**

Submitted on 26 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE**  
**L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

**Spécialité**  
**Génie des procédés et haute technologie**  
-----

**Présentée par :**  
**Ibrahim IBRAHIM**

**Pour obtenir le grade de**  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

**Sujet de la thèse :**

**La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations  
enterrées sous protection cathodique**

*Thèse soutenue le 25 Novembre 2008 devant le jury composé de :*

<b>Rapporteurs :</b>	<b>A. POURBAIX</b>	<b>Président de (CEBELCOR)</b>
	<b>R. NOGUEIRA</b>	<b>Professeur (ENSEEG/ INPG)</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>F. HUET</b>	<b>Professeur (LISE – UPMC)</b>
	<b>M. BÜCHLER</b>	<b>Directeur (SGK)</b>
	<b>X. CAMPAIGNOLLE</b>	<b>Expert GDF SUEZ, DGI-Stockages</b>
<b>Directeur de thèse :</b>	<b>B. TRIBOLLET</b>	<b>Directeur de Recherche (LISE - CNRS)</b>
<b>Invités :</b>	<b>M. MEYER</b>	<b>Expert corrosion (GDF-SUEZ)</b>
	<b>D. CARON</b>	<b>Chef de projet (GDF-SUEZ)</b>
	<b>S. FONTAINE</b>	<b>Expert protection contre la corrosion (GDF-SUEZ / GRT Gaz)</b>
	<b>H. TAKENOUTI</b>	<b>(Co-responsable scientifique) Directeur de Recherche (LISE - CNRS)</b>

## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'UPR 15 du CNRS « Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques – LISE » en Collaboration avec Gaz de France (GdF), St Denis. La Plaine

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse :

- Monsieur H. TAKENOUTI, directeur de recherche au LISE, pour ses aides et directives. Il s'est investi dans ce travail dès la première heure. Ses conseils et son enseignement m'ont permis de découvrir de nouveaux concepts et nouvelles techniques dans le domaine de l'électrochimie.
- Que Monsieur B. TRIBOLLET trouve ma reconnaissance sur l'intérêt qu'il a porté pour la poursuite de la présente étude. Ces qualités humaines et scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail, je le remercie pour sa très grande gentillesse et son soutien permanent.

Je ne saurais oublier les aides et les conseils précieux et efficaces de, M. Meyer et D. Caron, de Gaz de France (GDF SUEZ), ainsi que de S. Fontaine et P. France de GRT gaz, ils ont suivi avec beaucoup d'attention l'avancée des recherches présentées ici, je tiens à les remercier vivement.

Je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Merci à F. Huat pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Mes rapporteurs A. Porbaix et R. Noqueira pour toutes les discussions enrichissantes et ses conseils. Merci à M. Buchler (directeur de SGK, Zurich, Suisse) et X. Campaignole (Expert GDF SUEZ) pour l'ensemble des remarques pertinentes faites sur ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur C. DESLOUIS, directeur du laboratoire qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et m'a offert la possibilité de poursuivre ma formation scientifique dans de bonnes conditions.

Sans le concours efficace et diligent de M. V. Vivier, Mms S. Joiret et M.C. Bernard, le mémoire présenté ici ne serait pas aussi bien abouti, je leur adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie aussi David SICSIC le stagiaire à GDF SUEZ qui a effectué son stage au sein du pôle TTP du CRIGEN de la DRI GDF-SUEZ sur le même sujet.

Je suis heureux de présenter mes remerciements et mes amitiés à tout le personnel du laboratoire pour leur sympathie à mon égard.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude à :

- toute ma petite famille, ma femme Ghaidaa qui m'accompagne, m'encourage et mon bébé Taim qui donne un autre sens à ma vie.
- toute ma grande famille, ma mère, mes frères Nawras et Rashad, mes sœurs Rojina et Rasha.

Enfin, je pense toujours à mon père qui aurait souhaité voir ce moment, je lui dédie du fond du cœur ce mémoire.

*A toute ma famille, je dédie cette thèse*

## Résumé

Les conduites de gaz enterrées en acier sont toujours protégées contre la corrosion par un épais revêtement organique complété par une polarisation cathodique. Cette double précaution permet de préserver l'intégralité du réseau de transport de gaz ou de pétrole dans la majorité des cas. Cependant, lorsque ces installations se trouvent près de courant alternatif de forte intensité, le champ électromagnétique créé induit une corrosion externe de pipeline au niveau des défauts discrets du revêtement, appelée « corrosion AC ». Si ce phénomène est largement observé en pratique, peu d'études fondamentales ont été réalisées.

L'origine de la corrosion AC est recherchée à la fois par des analyses théoriques et par des observations expérimentales sur une électrode d'acier immergée dans une solution simulant les eaux souterraines. La première approche consiste à tenir compte de la non-linéarité de la réponse électrochimique sous une perturbation de potentiel de forte amplitude, laquelle conduit à un processus de redressement faradique. Le champ alternatif a pour effet d'augmenter le module du courant continu. Aussi bien pour le courant anodique que pour le courant cathodique. Le résultat est une protection cathodique moins efficace voire insuffisante.

La deuxième approche est de déterminer le courant faradique anodique, c'est-à-dire la valeur efficace du courant faradique positif sous perturbation AC. Cependant, le courant observé expérimentalement est la somme du courant de charge de capacité de double couche et de celui d'origine faradique. Un dispositif et une procédure de traitement de données originaux ont donc été développés dans ce travail pour évaluer le courant anodique faradique. Nous avons noté un déphasage entre le courant de charge et le courant faradique qui est un paramètre important, au même titre que l'amplitude de signal AC. La résistance d'électrolyte a été également identifiée comme un paramètre important.

L'analyse de produits de corrosion accumulés à la surface de l'électrode a démontré que le signal de 50 Hz est trop rapide pour engendrer une réaction d'oxydo-réduction décelable avec les moyens d'analyse et dans les conditions d'essais adoptés.

**Mots clés :** Corrosion AC, Acier ordinaire, Canalisations enterrées, Protection cathodique, Analyse harmonique, Redressement faradique, Courant faradique, Courant de capacité de double couche

## Abstract

Pipelines buried in soil are protected by a thick organic coating complemented by cathodic protection. This double precautions permit to preserve the durability of gas or petrol transmission networks. In spite of this double protection, when these pipelines are in the vicinity of a high voltage AC electrical field, such as a power line or an electrical railway for instance, corrosion may occur at the location of coating holidays, named “AC corrosion”. Practically, AC corrosion phenomenon is widely observed and, still, there are little fundamentals’ studies about it.

AC corrosion origin and the effects of some parameters such as: AC amplitude, CP polarization, soil electrolyte’s conductivity, and bulk pH, have been examined, theoretically and experimentally, by using a carbon steel disc electrode in simulated natural soil water. This phenomenon may be explained by two approaches:

The first one takes into account the direct current (faradic rectification) created due to the non-linearity of interface response under AC perturbation. As a consequence, this DC current may make the cathodic protection (polarization) less efficient.

The second approach is based on the study of the relationship between the anodic faradic current and the AC phenomenon. Towards this aim, a special device has been developed which allows recording both the instant current and potential signals, synchronously, and then, through signal treatments, permits to split the total measured interfacial current value into the faradic component (the part of the total interfacial current circulating through the faradic branches of the circuit) and the capacitive component (the part circulating through the capacitance). The method was used to calculate the anodic faradic current. The existence of a phase shift between faradic and capacitive current has been highlighted. Though it may have a significant effect on the magnitude of the faradic current, the effect of the electrolyte resistance has been found to be even more important, under the experimental conditions tested. The analyses of corrosion products accumulated at metal surface showed that the AC signal at 50 Hz may be too fast for electrochemical kinetics reasons to quantitatively transform sufficient amount of corrosion products at each cycle so that the effect could be detected through the experimental tools and methods adopted.

### Key words:

AC corrosion, Cathodic protection, Harmonic analyses, Faradic rectification, Faradic current, Double layer current, buried pipelines.

# Table des matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre 1: Etude Bibliographique**

<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>8</b>
------------------------------	----------

<b>1.2 Protection cathodique .....</b>	<b>8</b>
--	----------

1.2.1 Principes de la protection cathodique .....	9
---	---

1.2.2 Méthodes d'application de la protection cathodique .....	10
--	----

1.2.3 Effets nuisibles de la protection cathodique .....	11
--	----

1.2.3.1 Décollement du revêtement.....	11
--	----

1.2.3.2 Fragilisation par l'hydrogène .....	12
---	----

1.2.3.3 Corrosion alcaline des métaux amphotères .....	12
--	----

1.2.4 Normes et critères de protection cathodique .....	12
---	----

1.2.4.1 Normes .....	12
----------------------	----

1.2.4.2 Critères de protection .....	13
--------------------------------------	----

<b>1.3 Induction électromagnétique.....</b>	<b>14</b>
---	-----------

1.3.1 Réseau des lignes à haute tension et des chemins de fer .....	14
---	----

1.3.2 Champ Electromagnétique.....	16
------------------------------------	----

1.3.2.1 Champ électrique.....	17
-------------------------------	----

1.3.2.2 Champ magnétique.....	17
-------------------------------	----

1.3.3 Courants induits .....	17
------------------------------	----

1.3.4 Lois d'induction magnétique .....	18
---	----

1.3.4.1 Loi d'Ampère .....	18
----------------------------	----

1.3.4.2 Loi de Faraday.....	19
-----------------------------	----



1.3.4.3 Loi de Lenz.....	20
<b>1.4 Corrosion induite par courant alternatif .....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Description de corrosion AC .....	21
1.4.1.1 Effet du champ magnétique d'une ligne à HT sur un pipeline.....	21
1.4.1.2 Potentiel induit par une ligne à HT .....	23
1.4.2 Modèle de circuit électrique équivalent.....	26
1.4.3 Mécanismes de corrosion AC .....	30
1.4.3.1 Corrosion par excursion AC des zones anodique et cathodique .....	30
1.4.3.2 Corrosion par alcalinisation .....	31
1.4.3.3 Corrosion par l'effet de redressement faradique .....	32
1.4.4 Paramètres intervenant dans la corrosion AC.....	33
1.4.4.1 Densité du courant alternatif .....	33
1.4.4.2 Amplitude du potentiel alternatif $U_{AC}$ .....	34
1.4.4.3 Résistance d'électrolyte.....	35
1.4.4.4 Protection cathodique PC .....	35
1.4.4.5 Composition du sol.....	36
1.4.4.6 Fréquence de perturbation AC .....	36
1.4.4.7 Nature du métal .....	37
1.4.4.8 Temps, Température.....	38
1.4.5 Evaluation du risque de corrosion AC.....	38
1.4.5.1 Critère (1) : Potentiel AC induit, $U_{AC}$ .....	38
1.4.5.2 Critère (2) : Potentiel continu vrai $E_{PC}$ .....	38
1.4.5.3 Critère (3) : Densité du courant alternatif $I_{AC}$ .....	39
1.4.5.4 Critère (4) : Rapport $I_{AC}/I_{PC}$ .....	39
1.4.5.5 Autres critères .....	39
1.4.6 Atténuation de Corrosion AC .....	40
1.4.6.1 Sur la canalisation .....	40
1.4.6.2 Sur la ligne à haute tension .....	41

## **Chapitre 2: Techniques et conditions expérimentales**

<b>2.1 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>45</b>
2.1.1 Méthodes électrochimiques stationnaires .....	45
2.1.1.1 Principe général.....	45
2.1.1.2 Forme de la courbe courant - potentiel selon la cinétique réactionnelle .....	46
2.1.1.2.1 Cinétique d'activation pure (oxydation du fer, réduction de l'eau) .....	47
2.1.1.2.2 Cinétique de diffusion pure (transport de matière).....	48
2.1.1.2.3 Cinétique mixte en activation et diffusion.....	49
2.1.2 Méthodes électrochimiques transitoires .....	50
2.1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	50
2.1.2.1.2 Expression en nombre complexe de l'impédance .....	52
2.1.2.2 Analyse d'harmoniques supérieures.....	53
2.1.2.2.1 Définition des grandeurs harmoniques.....	53
2.1.3 Acquisition simultanée de $U$ et $I$ .....	54
2.1.4 Caractérisations spectroscopique et morphologique .....	55
2.1.4.1 Spectroscopie RAMAN.....	55
2.1.4.1.1 Principe de la technique .....	56
2.1.4.1.2 Description de l'appareillage.....	57
2.1.4.2 Microscope électronique à balayage .....	57
<b>2.2 Conditions expérimentales.....</b>	<b>58</b>
2.2.1 Matériaux utilisés et protocoles de préparation .....	58
2.2.1.1 Electrodes .....	58
2.2.1.1.1 Electrode de travail.....	58
2.2.1.1.2 Contre électrode .....	59
2.2.1.1.3 Electrode de référence .....	59
2.2.1.2 Solutions électrolytiques .....	59
2.2.1.2.1 L'eau d'Evian sans purge d' $O_2$ .....	60
2.2.1.2.2 Solution T.....	60
2.2.1.2.3 0,2 g $L^{-1}$ NaCl.....	60
2.2.1.2.4 $Na_2SO_4$ de différentes concentrations.....	61
2.2.1.2.5 0.1 M NaOH, et 0.1 M NaOH+ 0.5 NaCl .....	61

2.2.1.2.6 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl de différente concentration.....	61
2.2.1.2.7 NaNO <sub>3</sub> et Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	61
2.2.1.3 Cellule de mesure .....	61
2.2.1.3.1 Cellule électrochimique classique .....	62
2.2.2 Dispositifs expérimentaux .....	63
2.2.2.1 Montage pour les mesures stationnaires (courbes de polarisation), les impédances électrochimiques, et les analyses des harmoniques.....	64
2.2.2.2 Acquisition simultanée de $U$ et $I$ .....	65

## **Chapitre 3: Modélisation de corrosion AC**

<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2 Non-linéarité et harmoniques supérieurs.....</b>	<b>71</b>
3.2.1 System linéaire et non-linéaire .....	71
3.2.2 Caractérisation des signaux électriques .....	72
3.2.2.1 Rappels fondamentaux .....	72
3.2.2.1.1 Régime continu (DC) .....	72
3.2.2.1.2 Régime périodique .....	73
3.2.2.1.3 Régime sinusoïdal .....	73
3.2.2.2 Série de Fourier .....	73
3.2.2.2.1 Systèmes harmoniques .....	74
3.2.3 Application à l'interface électrochimique .....	75
3.2.3.1 Définition des grandeurs harmoniques.....	75
3.2.3.2 Origine de redressement faradique.....	76
<b>3.3 Modélisation de corrosion AC.....</b>	<b>77</b>
3.3.1 En absence de chute ohmique.....	78
3.3.1.1 Cinétique en milieu désaéré .....	78
3.3.1.1.1 Partie anodique.....	78
3.3.1.1.2 Partie cathodique .....	80
3.3.1.2 Cinétique en milieu aéré.....	81
3.3.2 En présence de chute ohmique au potentiel global.....	84

3.3.2.1 Résistance électrolyte $R_E$ .....	84
3.3.2.2 Equation différentielle générale .....	86
3.3.2.3 Cinétique en milieu désaéré .....	87
3.3.2.4 Cinétique en milieu aéré au régime transitoire.....	89
3.3.2.4.1 Effet de l'amplitude de perturbation AC ( $U_{AC}$ ) .....	90
3.3.2.4.2 Effet de la résistance d'électrolyte $R_E$ .....	94
3.3.2.4.3 Effet de la protection cathodique.....	95
3.3.2.4.4 Effet de la fréquence de perturbation AC.....	96
3.3.2.4.5 Effet du courant limite de la diffusion d'oxygène.....	97
3.3.2.4.6 Effet des paramètres de Tafel ( $b_a$ , $b_{c,H_2O}$ ) .....	98
3.3.2.5 Cinétique en milieu aéré au régime DC (état stationnaire) .....	99

## **Chapitre 4: Résultats expérimentaux**

### **4.1 Analyses harmoniques.....106**

4.1.1 En régime continu : redressement faradique .....	106
4.1.1.1 Système modèle : diode.....	107
4.1.1.1.1 Diode seule.....	107
4.1.1.1.2 Un condensateur en parallèle avec une diode.....	109
4.1.1.1.3 Résistance + diode + condensateur .....	110
4.1.1.2 Système modèle : Electrode d'or en milieu aéré.....	111
4.1.1.3 Systèmes électrochimiques : Acier / eau souterraine artificielle.....	112
4.1.1.3.1 Effet de $\Delta U_{AC}$ .....	112
4.1.1.3.2 Effet de la conductivité du milieu électrolytique, $\kappa$ .....	113
4.1.1.3.3 Effet du pH du milieu.....	116
4.1.2 Régime dynamique : harmoniques fondamental et supérieurs.....	117
4.1.2.1 Harmonique 1 (fondamental) .....	117
4.1.2.2 Harmonique 2 .....	119
4.1.2.3 Harmonique 3.....	121
4.1.2.4 Harmoniques d'ordre pair et redressement faradique .....	122
4.1.2.4.1 Système modèle avec une diode.....	122
4.1.2.4.2 Systèmes électrochimiques : Critère sur $U_{PC}$ pour $U_{AC}$ donnée.....	124
4.1.3 Sommaire sur la mesure des harmoniques.....	125

4.1.3.1 Régime stationnaire : .....	126
4.1.3.2 Régime dynamique.....	126
<b>4.2 Acquisition simultanée de potentiel et de courant .....</b>	<b>127</b>
4.2.1 Traitement des signaux enregistrés.....	127
4.2.1.1 Ajustement de paramètres .....	127
4.2.1.2 Correction de chute ohmique, $R_E \cdot I$ .....	129
4.2.1.3 Capacité de double couche, $C_{DL}$ .....	130
4.2.1.4 Courant faradique, $I_F$ .....	132
4.2.2 Influence de différents paramètres sur $Q_{a,F}$ .....	133
4.2.2.1 Effet de l'amplitude de signal AC, $U_{AC}$ .....	134
4.2.2.2 Effet du potentiel de protection cathodique, $U_{PC}$ .....	135
4.2.2.3 Effet de la résistance d'électrolyte, $R_E$ .....	136
4.2.2.4 Effet de la fréquence du signal AC, $f$ .....	137
4.2.3 pH local et son effet sur la corrosion AC .....	139
4.2.3.1 Principe du calcul du pH local .....	139
4.2.3.2 Evaluation de pH local sous AC .....	140
4.2.3.2.1 Effet de $\Delta U_{AC}$ sur le pH local.....	141
4.2.3.2.2 Effet de $U_{PC}$ sur pH local.....	143
4.2.4 Sommaire partiel sur l'acquisition simultanée de $I(t)$ et $U(t)$ .....	144
<b>4.3 Caractérisation des produits de corrosion.....</b>	<b>145</b>
4.3.1 Premiers produits de corrosion .....	145
4.3.2 L'oxydation de rouille verte sous AC.....	147
4.3.3 Produits de corrosion sous des conditions plus sévères .....	148
4.2.3 Conclusion partielle sur l'analyse de surface .....	150
<b>4.4 Discussion générale du chapitre.....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>154</b>
<b>Références.....</b>	<b>160</b>
<b>Liste des symboles.....</b>	<b>171</b>

<b>Annexes .....</b>	<b>177</b>
<b>Addendum .....</b>	<b>183</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**





La protection contre la corrosion des ouvrages métalliques enterrés ou immergés tels que gazoduc ou oléoduc est assurée à la fois par l'application de revêtements anti-corrosion organiques, ou bitumeux pour des anciens systèmes, et par un système de protection cathodique.

Les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est alors de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. En dépit des précautions prises à la mise en fouille de ces ouvrages, le revêtement anti-corrosion est rarement totalement exempt de défauts. L'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement (trous ou décollements) constatés sur les canalisations a été créée par des pierres tombées sur le tube ou ayant poinçonné le revêtement [1].

Le rôle de la protection cathodique est de protéger l'acier dans toutes les zones où le revêtement fait défaut, et de prévenir tout risque de corrosion en agissant sur le potentiel du métal. Mais il y a des limites pour appliquer la protection cathodique (PC) car une surprotection est également un des facteurs qui peut provoquer le décollement du revêtement.

Malgré cette double protection, revêtement et PC, lorsque ces conduites se trouvent près d'une installation électrique à fort courant alternatif, comme les lignes de haute tension ou le TGV, la corrosion peut avoir lieu à la surface du métal au droit des défauts du revêtement de la canalisation.

## **Motivation des recherches**

La corrosion induite par les courants alternatifs (corrosion AC) a été étudiée largement dès l'observation du premier dommage induit par le champ électrique AC sur les pipelines sous protection cathodique. Malgré toutes ces études, les mécanismes de la corrosion AC ne sont toujours pas entièrement élucidés et les critères fiables pour la détermination du risque de corrosion AC, et sa maîtrise, ne sont pas disponibles.

GDF Suez met en œuvre environ 30000 kilomètres de canalisations enterrées en acier faiblement allié à bas carbone pour le transport de gaz naturel sous pression [2]. Ces canalisations partagent souvent le même territoire avec les lignes à haute tension ou le réseau de chemin de fer en raison du « droit de passage ». Dans certaines de ces situations, l'expérience a montré que les canalisations sont exposées à un risque de corrosion AC. C'est la raison pour laquelle GDF Suez a lancé une démarche pour étudier la corrosion AC et rechercher toutes les informations nécessaires pour la comprendre.

## Objectifs du travail et approches adoptées

L'objectif de cette thèse est de comprendre la corrosion AC et d'analyser les origines de ce type de corrosion dans le but de développer un outil d'évaluation sur site du risque de corrosion par les courants alternatifs induits, afin d'améliorer les moyens disponibles aujourd'hui pour réduire et maîtriser cette corrosion AC. Pour cela, plusieurs actions ont été développées:

- ◆ Mettre en évidence l'impact des différents paramètres (tensions alternatives, résistance d'électrolyte, fréquence de la perturbation AC, pH du milieu...etc.) sur la corrosion AC.
- ◆ Etudier l'effet de non-linéarité de la réponse à la perturbation alternative, connu sous le nom de redressement faradique. En effet, une perturbation du potentiel interfacial de grande amplitude induit une composante continue. Ce redressement faradique peut être étudié par l'analyse des harmoniques d'ordres supérieurs. Rappelons dès à présent que l'impédance du système est définie par l'harmonique fondamental de la réponse à une petite perturbation de potentiel interfacial (domaine de réponse linéaire).
- ◆ Evaluer le courant faradique alternatif ce qui peut être considéré comme un bon indicateur de la corrosion induite par le courant alternatif. Pour atteindre ce but, une méthode basée sur l'acquisition simultanée des signaux de courant et de potentiel alternatifs a été utilisée.
- ◆ Identifier les différents produits de corrosion à la surface d'un acier sous PC et exposé au signal AC en utilisant la technique de spectroscopie Raman *in-situ*. En effet, sous polarisation cathodique continue, le milieu électrolytique au voisinage de l'acier peut être différent de celui au sein de la solution, conduisant à une formation de produits de corrosion particuliers.
- ◆ Proposer un modèle décrivant la corrosion AC dans des conditions stationnaires (régime DC) et non-stationnaires (régime dynamique - AC)
- ◆ Contribuer à partir de ce modèle mécanistique, à l'établissement de critères de l'évaluation du risque de corrosion AC.

Ce document est structuré en quatre chapitres principaux. Dans le premier chapitre, par l'analyse de la bibliographie, nous présenterons les principes de la protection cathodique. Puis, dans ce même chapitre, nous aborderons l'effet du champ électromagnétique sur le phénomène de la corrosion AC.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes méthodes expérimentales utilisées ; ce sont les techniques électrochimiques (courbes courant-tension et diagrammes d'impédance électrochimiques, ...etc.), la technique d'acquisition simultanée de signaux de courant et de potentiel alternatifs, et les analyses de surface (spectroscopie de Raman).

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation de la corrosion AC à l'aide des approches mathématiques des systèmes non-linéaires. Dans ce but, nous avons établi des équations mathématiques qui traduisent les conditions réelles de la corrosion AC. Par ce biais, nous pouvons dégager l'impact des différents paramètres mis en jeu dans la corrosion AC.

Dans le quatrième chapitre, nous donnons des résultats expérimentaux obtenus sur des interfaces électrochimiques contrôlées : électrode à disque en acier au carbone utilisé pour les canalisations de transport de gaz dans une solution simulant des eaux souterraines. Ce chapitre est scindé en trois parties :

- La première partie présente les résultats obtenus par les mesures d'analyse harmonique en régime DC et les analyses harmoniques.
- La deuxième partie est relative aux résultats d'acquisition simultanée du potentiel et du courant avec ses traitements.
- La troisième partie est focalisée sur les résultats de caractérisation des produits de corrosion par des spectroscopies Raman *in situ* et *ex situ*.
- La quatrième partie a pour but de discuter nos résultats expérimentaux et de conclure sur l'ensemble de ce travail.

Le mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives.

### **Remarque :**

Étant donné l'importance des résultats obtenus juste à la fin de la rédaction de cette thèse, sur la définition d'un critère d'évaluation du risque de corrosion AC basé sur la mesure de la quantité de charges anodiques, nous ajoutons un addendum rendant compte de ces résultats.

# **CHAPITRE 1**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## 1.1 Introduction

Les pipelines sont fabriqués généralement en acier au carbone en raison de son faible coût et sa bonne résistance à la pression interne exercée par le fluide. La détérioration des pipelines n'est pas seulement occasionnée par des agressions mécaniques externes fortuites, mais aussi par la corrosion de l'acier par le milieu sol. Pour protéger les pipelines contre la corrosion, on recouvre l'acier d'un revêtement isolant qui joue le rôle de couche barrière et on applique une protection cathodique.

Le rôle de la protection cathodique est de protéger l'acier dans toutes les zones où le revêtement présente des défauts de continuité tels que des pores, lacunes ou crevasses, et de prévenir tout risque de corrosion en agissant sur le potentiel électrochimique du métal. Le revêtement organique, par son rôle de protection passif, permet de réduire le courant électrique nécessaire à la protection cathodique (PC). Notons par ailleurs ici qu'une densité de courant ou, ce qui revient au même, un potentiel de protection trop important peut provoquer le décollement du revêtement et également introduire un risque de fragilisation par hydrogène de la structure en acier.

Malgré la double protection, revêtement et PC, comme nous l'avons indiqué dans « l'introduction générale », lorsque les conduites de gaz ou de pétrole se trouvent près d'une installation électrique véhiculant de forts courant alternatifs, comme les lignes à haute tension ou les voies de chemin de fer, la corrosion peut avoir lieu à la surface du métal au regard des défauts de revêtement de la canalisation.

Nous présenterons, au cours de ce chapitre, les principes de la protection cathodique. Puis, nous aborderons l'effet du champ électromagnétique. Nous décrivons enfin le phénomène de la corrosion induite par courant alternatif appelée couramment « Corrosion AC ».

## 1.2 Protection cathodique

La corrosion des métaux au contact des milieux électrolytiques aqueux est de nature électrochimique. L'application de la technique de protection cathodique a pour but de diminuer la vitesse de corrosion du métal telle qu'elle devienne négligeable eu égard à sa durabilité nécessaire [3].

Selon la norme EN 12954 : 2001 (et ISO 15589-1 : 2003), le potentiel électrochimique de la structure par rapport au sol, doit être de telle sorte que la vitesse résiduelle de corrosion du métal soit inférieure à  $10 \mu\text{m an}^{-1}$ , soit 1 mm de perte d'épaisseur en un siècle.

### 1.2.1 Principes de la protection cathodique

L'application de la méthode de protection cathodique est bien visualisée grâce à l'interprétation des diagrammes de Pourbaix, qui permettent de repérer les conditions de potentiel électrochimique et de pH correspondant à la stabilité thermodynamique des différents états du fer que l'on peut rencontrer en solution aqueuse (Fig.1.1).

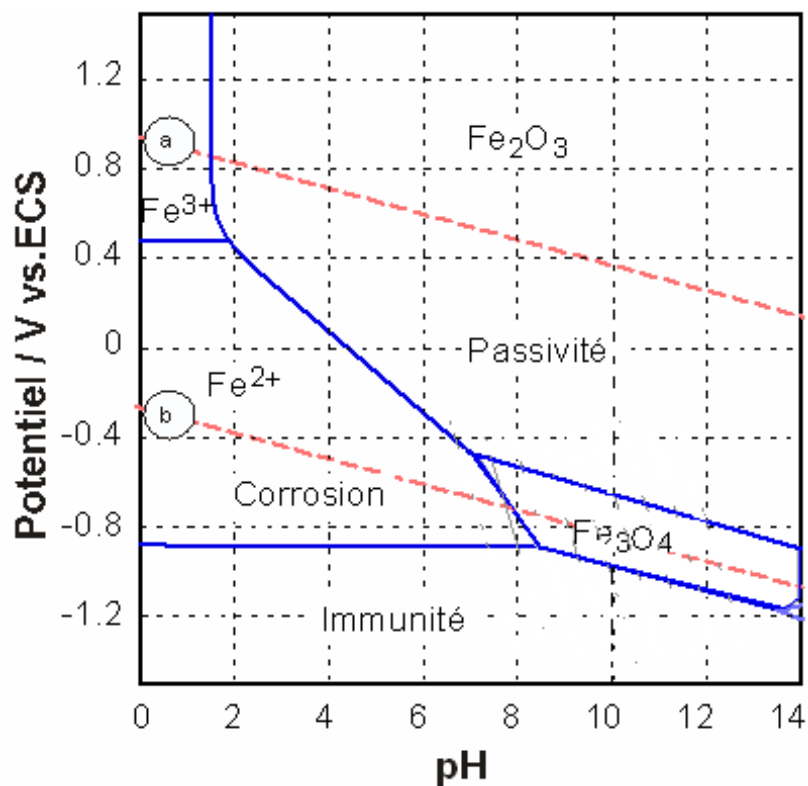


Fig. (1.1) : Diagramme de Pourbaix du fer – H<sub>2</sub>O

La protection cathodique consiste à polariser l'acier au carbone ou le fer dans le domaine de la stabilité thermodynamique du Fe en état métallique (indiqué Fe dans le diagramme ci-dessus). Cet état est également appelé « Immunité ». Ce diagramme montre que le fer (ou l'acier) doit être polarisé à un potentiel inférieur à -0.78 V par rapport à ECS (Electrode au Calomel Saturé) pour un milieu acide ou neutre.

### 1.2.2 Méthodes d'application de la protection cathodique

Deux méthodes différentes de protection cathodique peuvent être réalisées en pratique :

- **Protection par anodes sacrificielles** : l'acier est polarisé dans le domaine de l'immunité (du fer) par un couplage galvanique avec un métal ou un alliage ayant un potentiel de corrosion suffisamment négatif. Les coques de navire ou les structures off-shore sont souvent protégées avec des anodes sacrificielles constituées d'un alliage de Mg, Zn ou Al.
- **Méthode par soutirage de courant** (ou courant ou potentiel imposé) : Le système à protéger est couplé avec une alimentation électrique externe continue permettant de polariser le fer ou l'acier dans le domaine de l'immunité. Cette méthode est souvent employée pour la protection de canalisations en acier enterrées [4].

Puisque la conduite de gaz, l'objet du présent mémoire, est rarement protégée par anode sacrificielle, nous illustrons le cas de protection par courant imposé.

On utilise une source d'énergie externe (en général le réseau électrique alternatif basse tension) pour alimenter un générateur de courant (doté d'un redresseur et d'une alimentation stabilisée en tension) pour protéger le métal par polarisation cathodique. La structure à protéger est connectée à la borne négative du générateur de courant, la borne positive étant raccordée à une électrode externe enterrée à proximité de la canalisation (« anode » encore appelée « déversoir »). Ce générateur de courant est alors réglé de manière à maintenir la structure à protéger dans la "zone d'immunité" comme l'illustre la figure (1.2).

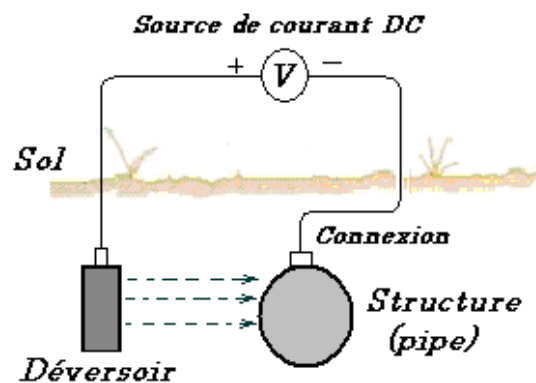


Fig. (1.2) : Principe de protection cathodique par source de courant externe  
(Courant imposé)



### 1.2.3 Effets nuisibles de la protection cathodique

Il est important de noter que la surprotection cathodique (le potentiel ou le courant de protection excessif) est nuisible car il peut conduire au décollement du revêtement protecteur, à la fragilisation par hydrogène de la conduite en acier ou encore à la dissolution du fer par la formation et la dissolution, en cas de conditions de polarisation extrêmement excessives, de l'hydroxy-anion par son caractère amphotère. Nous allons détailler ces trois phénomènes.

#### 1.2.3.1 Décollement du revêtement

Pour éviter un décollement cathodique du revêtement, la norme NF EN 14161 : 2004 dicte *« qu'il convient que le potentiel de protection au niveau de l'interface métal / milieu ne soit pas plus négatif que -1,15 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> (une électrode de référence basée sur le potentiel rédox du couple Cu/ Cu<sup>2+</sup> utilisée en pratique sur le terrain). Des valeurs plus négatives sont acceptables à condition qu'il soit démontré que l'endommagement dû à la fragilisation par hydrogène ne peut avoir lieu »* D'après Shepherd [5], le potentiel cathodique extrême à appliquer serait de -1,5 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> pour les canalisations recouvertes de polyéthylène. Toutefois il convient de souligner qu'en pratique, en milieu sol, du fait de l'intervention de la réduction de l'eau à potentiel suffisamment électronégatif et du fait des effets de chute ohmique, il est souvent difficile d'atteindre des potentiels interfaciaux aussi bas.

Le phénomène de décollement cathodique peut être scindé en trois étapes pour le revêtement perméable ou ayant des défauts traversants. La première étape correspond au transport des espèces (eau, oxygène) vers la surface de l'acier par la pénétration de vapeur d'eau et d'oxygène dans le revêtement. La deuxième étape est la réduction de l'oxygène dissous et de l'eau au niveau de l'interface métal-solution. Or, selon les réactions suivantes la réduction de l'oxygène dissous (Eq 1.1) ou de l'eau (Eq 1.2) rendent le milieu au voisinage de la surface plus alcalin.



Par ces réactions, le pH du milieu, selon certains auteurs, peut atteindre une valeur proche de 14. En troisième étape, cette alcalisation du milieu provoque la dégradation des liaisons entre le revêtement et le métal. [6-7]

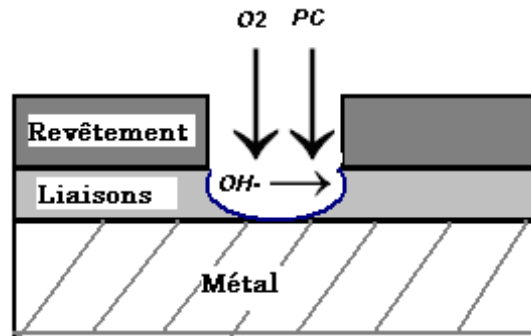


Figure (1.3) : Décollement par processus cathodiques

### 1.2.3.2 Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner une importante détérioration des propriétés mécaniques. Cette fragilisation est due à la dissolution interstitielle, dans le réseau cristallin de l'acier, d'espèces atomiques hydrogène, produites comme composés intermédiaires du processus de réduction électrochimique de la molécule d'eau, consécutivement à la surprotection cathodique. Selon les métaux, différents mécanismes de fragilisation sont connus, mais pour l'acier, c'est essentiellement par interaction avec les dislocations du réseau. Les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient alors fragile.

### 1.2.3.3 Corrosion alcaline des métaux amphotères

Les métaux amphotères comme Al, Zn, Pb, ne doivent pas être polarisés trop négativement afin d'éviter que cela entraîne une corrosion par le pH trop alcalin formé à leur surface. Cette précaution peut théoriquement être également à prendre dans le cas du fer et des aciers. Le diagramme de Pourbaix montre en effet, qu'au-delà du pH 14, les ions ferrates  $\text{HFeO}_2^-$  deviennent stables, ce qui peut induire la dissolution du fer, du fait que ces espèces ioniques sont solubles et n'engendrent pas la formation de précipités protecteurs.

## 1.2.4 Normes et critères de protection cathodique

Plusieurs normes françaises et plus récemment européennes sont proposées afin de combattre la corrosion de pipeline au moyen des dispositifs de protection cathodique.

### 1.2.4.1 Normes

L'application de protection cathodique est réglementée par des normes nationales. La France s'est dotée d'une gamme de normes AFNOR depuis 1990. Par la suite, le CEN (Comité

Européen de Normalisation) a lancé une réglementation dans le cadre de norme européenne ; quelques normes sur la protection cathodique sont récapitulées dans le tableau (1.1) [8]

Document	Titre
EN 12473	Principes généraux de la protection cathodique en eau de mer
EN 12474	Protection cathodique des canalisations sous marines
EN 12495	Protection cathodique des structures en acier fixes en mer
EN 12499	Protection cathodique interne des ouvrages métalliques
EN 12696	Protection cathodique de l'acier dans le béton
EN 12954	Protection cathodique des structures métalliques enterrées ou immergées ; principes généraux et application pour les canalisations
EN 13636	Protection cathodique des réservoirs métalliques enterrées et conduites associées

*Tableau1.1 : Quelques normes européennes en protection cathodique*

Aux Etats-Unis, la NACE (National Association of Corrosion Engineers) international publie des recommandations techniques pour la protection cathodique.

#### **1.2.4.2 Critères de protection**

Le choix du potentiel de protection cathodique est basé en principe sur la cinétique de la corrosion électrochimique (courbe de polarisation), mais en réalité il a été établi par la pratique. Le critère utilisé pour un acier au carbone dans l'eau ou le sol est fonction du matériau à protéger, de la résistivité de milieu, de la température du matériau, et des conditions aérobies du milieu.

Le tableau 1.2 fournit une liste des seuils maximum en valeur absolue de polarisation cathodique recommandés des potentiels de protection d'acier au carbone, exprimés par rapport à l'électrode de référence  $Cu/CuSO_4$ , déduction faite de la chute ohmique dans l'eau ou le sol, selon les normes EN 12954 : 2001 et NF EN 14161 : 2004.

Milieu	Conditions		Potentiel de protection
Eau et sol	Température	$T < 40^{\circ} \text{C}$	-0,85
		$T > 60^{\circ} \text{C}$	-0,95
	Résistivité	$100 > \rho > 1000 \Omega \text{ m}$	-0,75
		$\rho > 1000 \Omega \text{ m}$	-0,65
	Degré d'Aérobie	Milieu anaérobie	-0,95
		Milieu aérobie	Selon $\rho_s^*$

Tableau 1.2 : Potentiel de protection pour l'acier au carbone (en V par rapport à  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ) en eau et en sol selon différentes conditions. \* voir la liste des symboles.

### 1.3 Induction électromagnétique

La présence d'une ligne de transport d'énergie électrique à haute tension (HT) à proximité d'une canalisation peut être une source dangereuse pour cet ouvrage, aussi bien lors de l'exploitation normale de la ligne HT que lorsque des dysfonctionnements se produisant sur la ligne [9].

Avant d'aborder l'explication sur la corrosion induite par le courant alternatif, il est intéressant de noter quelques notions sur le champ électromagnétique créé par les lignes de haute tension, et comment ce champ électromagnétique induit le phénomène de corrosion par le courant alternatif (Corrosion AC).

#### 1.3.1 Réseau des lignes à haute tension et des chemins de fer

Le réseau électrique public fournit un courant alternatif d'une fréquence de 50 Hertz (Hz). Dans certains cas, le réseau électrique des chemins de fer (tels que certains TGV européens) est alimenté par un courant alternatif de  $16 \frac{2}{3}$  Hz (16,7 Hz pour simplifier dans ce manuscrit), voir la figure (1.4).

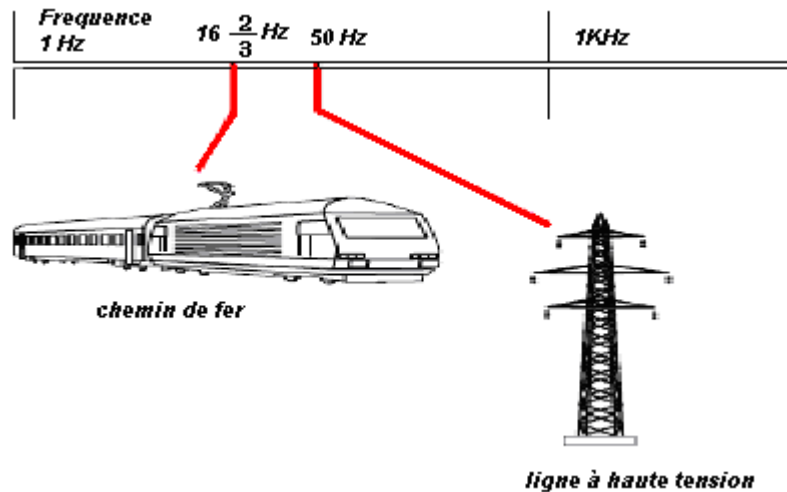


Figure (1.4) : Fréquence d'alimentation des lignes à haute tension et TGV

Dès qu'il s'agit de transporter l'énergie électrique sur des distances supérieures à quelques kilomètres, les principales précautions sont :

- Réduire les chutes de tension en ligne,
- Réduire les pertes énergétiques en ligne,
- Améliorer la stabilité des réseaux.

Les pertes en ligne sont dues à l'effet Joule. La puissance dissipée  $P$  dépend de deux paramètres : la résistance  $R$  et le courant  $I$  où  $P = R \cdot I^2$ . Donc, l'utilisation des lignes à haute tension, en conduisant à diminuer le courant pour une même puissance électrique délivrée, permet de diminuer les pertes en ligne. L'autre moyen pour diminuer les pertes en ligne consiste à diminuer la résistance. A cet effet, il n'y a que deux facteurs sur lesquels on peut jouer : la résistivité des matériaux des câbles de transport utilisés et la section de ces câbles [10].

On utilise l'expression « les lignes à haute tension » pour les valeurs supérieures à 50 kV (efficace) en courant alternatif, les tensions utilisées varient d'un pays à l'autre, on trouve des tensions de l'ordre de 63 kV à 90 kV pour la distribution urbaine ou régionale, de l'ordre de 110 à 220 kV pour les échanges entre régions, et de l'ordre de 345 à 500 kV pour les principales interconnexions nationales et internationales. Dans certains pays comme le Canada on trouve du 800 kV, et dans l'ex-URSS, des essais de transport en ultra haute tension ont été effectués avec 1500 kV. En France, le réseau de très haute tension (entre 220 et 400 kV) s'étale sur près de 50 000 km [11].

La figure (1.5) [12] montre la répartition géographique du réseau de transport Très Haute Tension (250 – 400 kV). Il est à noter que le réseau de distribution Basse Tension est tellement compact qu'il est impossible à visualiser à l'échelle nationale.



Figure (1.5) : Carte du réseau de transport Très Haute Tension (250 – 400kV) en France

### 1.3.2 Champ Electromagnétique

Les lignes de courant des réseaux électriques génèrent des champs électromagnétiques de la même fréquence que le courant véhiculé [13]. Le champ électromagnétique est en quelque

sorte un nuage invisible qui rayonne autour de tout appareil électrique dans lequel circule des courants électriques.

Si on place un objet métallique dans le champ électromagnétique, il sera influencé par ce champ et cette influence diminuera avec l'éloignement mais d'autant plus lentement que l'appareil électrique sera grand, par exemple, une ligne à haute tension sera nuisible jusqu'à près de 200 m, alors qu'une micro-onde qui dégage plus ou moins le même champ électromagnétique ne sera plus nocif au-delà de 1 m. Le champ électromagnétique se divise en deux champs distincts :

- Champ électrique qui dépend de la tension,
- Champ magnétique qui dépend du courant.

### **1.3.2.1 Champ électrique**

Lorsqu'un appareil est raccordé mais non en fonctionnement, c'est-à-dire relié au réseau électrique par la prise, il y a uniquement un champ électrique. Le champ électrique est lié à la tension dont l'unité est le volt. Il est généré par la présence de charges électriques et se mesure en volts par mètre ( $\text{V m}^{-1}$ ). Plus la tension d'alimentation d'un appareil est grande, plus le champ électrique qui en résulte est intense.

On peut donner quelques exemples sur la valeur du champ électrique, le champ électrique terrestre naturel est d'environ 100 à 150  $\text{V m}^{-1}$ , sous une ligne haute tension de 400 kV, on peut le trouver approximativement de 1000 à 10 000  $\text{V m}^{-1}$ .

### **1.3.2.2 Champ magnétique**

Lorsqu'un appareil électrique est en fonctionnement, c'est-à-dire lorsque le courant passe dans le câble d'alimentation, il existe à la fois un champ électrique et une induction magnétique. L'induction magnétique est liée au passage du courant (c'est-à-dire le mouvement des électrons) à travers le fil électrique. L'unité de l'induction magnétique est le Tesla (T :  $\text{V s m}^{-2}$ ). Toutefois les inductions magnétiques que nous mesurons habituellement sont de l'ordre du micro Tesla ( $\mu\text{T}$ ). Une autre unité parfois utilisée est le Gauss (G). Un Gauss équivaut à 100  $\mu\text{T}$ .

### **1.3.3 Courants induits**

Nous avons vu qu'un courant produit un champ magnétique, Henry et Faraday ont démontré qu'un champ magnétique pouvait faire apparaître un courant dans un corps conducteur placé

dans ce champ, d'où le terme « induction électromagnétique », qui désigne la production de courant et de force électromotrice sous l'action d'un champ électromagnétique [14].

Aucun courant n'est induit dans un conducteur immobile dans un champ magnétique constant, par contre, lorsque le champ magnétique traversant une boucle de conducteur varie, ce qui est le cas par exemple lorsque le courant qui a fait naître le champ magnétique est un courant variable tel qu'un courant alternatif, un courant apparaît dans la boucle.

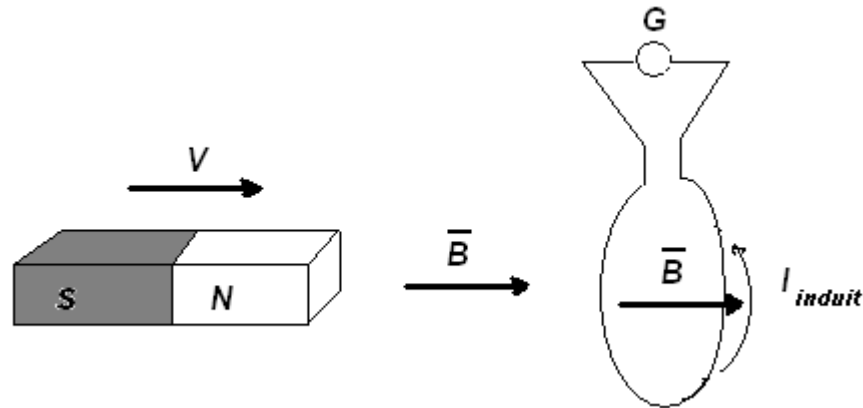


Figure (1.6) : Courant induit par un champ magnétique dans une boucle conductrice

Cet effet est illustré sur la figure (1.6), en rapprochant l'aimant de la boucle de conducteur, le champ magnétique  $\vec{B}$  qui travers celle-ci augmente, le champ magnétique produit par l'aimant diminue au fur et mesure qu'on s'en éloigne. Suite à ce mouvement un courant est induit dans la boucle et peut être observé à l'aide d'un galvanomètre (G), donc, par la variation de champ magnétique, un courant induit apparaît dans un conducteur se trouvant à proximité. Un courant est également induit dans une boucle de conducteur, située dans un champ magnétique constant et uniforme, lorsqu'on bouge cette boucle.

### 1.3.4 Lois d'induction magnétique

#### 1.3.4.1 Loi d'Ampère

Un conducteur parcouru par un courant électrique produit un champ magnétique. Le champ magnétique est d'autant plus fort que l'intensité du courant est importante et le sens des lignes de forces (appelées aussi lignes de champ) dépend du sens du courant. L'induction magnétique B (en tesla T) est égale à :

$$B = \frac{\mu_0}{2 \cdot \pi \cdot r} I \quad (\text{Eq1.3})$$

Où :



$\mu_0$  : Perméabilité du vide ( $\text{A m}^{-2}$ )

$I$  : Intensité du courant en ampère

$r$  : Distance entre le point considéré et le conducteur.

La figure (1.7) illustre la direction du courant et le champ magnétique.

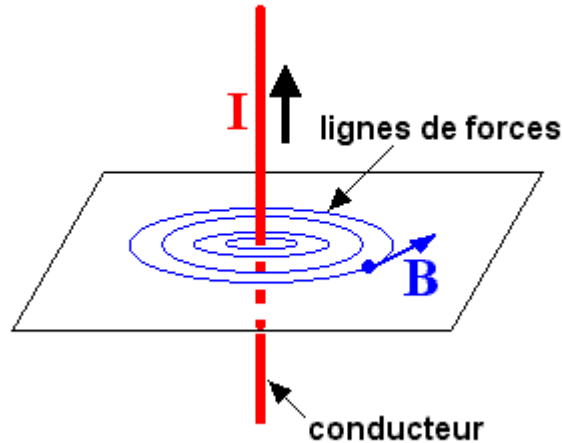


Figure (1.7) : Champ magnétique créé par un courant d'un conducteur

L'expression que nous avons obtenue peut encore être simplifiée si nous introduisons un nouveau terme physique appelé : "intensité du champ magnétique" ou encore plus couramment "excitation magnétique" qui est noté  $\vec{H}$ . Dans le vide où il n'y a aucun dipôle magnétique, nous pouvons définir :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} \quad (\text{Eq1.4})$$

Où

$\vec{H}$  : Champ magnétique en ( $\text{V A}^{-1} \text{s}$ )

$\mu_r$  : Perméabilité relative (par rapport au vide), sans dimension, peut varier en fonction de paramètres tels que la température, la nature du milieu (eau, air etc.)

### 1.3.4.2 Loi de Faraday

La loi de Faraday s'exprime ainsi : « La force électromotrice induite dans un circuit fermé est proportionnelle au taux de variation, par rapport au temps, du flux du champ magnétique traversant la surface délimitée par le circuit ». On a pu démontrer par la suite que l'expression de la force électromotrice f.é.m. dans un circuit est donnée par la valeur absolue du taux de variation du flux magnétique  $\theta$  au travers de ce circuit :

$$|\mathcal{E}_{\text{ind}}| = \left| \frac{d\theta}{dt} \right| \quad (\text{Eq1.5})$$

Le flux magnétique au travers d'une boucle plane se définit, dans le cas d'un champ magnétique uniforme par :

$$\theta = S \cdot B \cdot \cos(\phi) \quad (\text{Eq1.6})$$

Où  $S$  est l'aire de la boucle et  $\phi$  est l'angle que forme le champ magnétique  $B$  avec la perpendiculaire à la surface de la boucle.

### 1.3.4.3 Loi de Lenz

« Le courant induit circule de manière à produire un champ magnétique induit  $\vec{B}_i$  dont l'effet est de contrer la variation de flux du champ extérieur  $\vec{B}$  qui produit ce courant ».

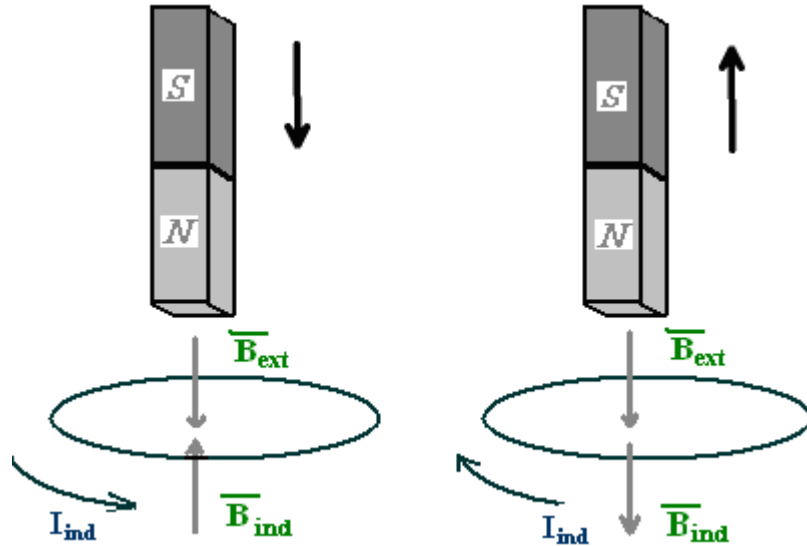


Figure (1.8) : Application de la loi de Lenz

Dans le premier cas, l'aimant est rapproché de la boucle du conducteur, ce qui conduit à une augmentation du champ magnétique extérieur,  $B_{\text{ext}}$ , au travers de celle-ci et donc à une augmentation du flux magnétique. Le courant induit  $I_{\text{ind}}$  doit donc avoir un sens tel que le champ qu'il induit,  $B_{\text{ind}}$  provoque une diminution du flux magnétique. Dans le deuxième cas, l'aimant est éloigné, provoquant une diminution du flux magnétique. Le sens du courant induit doit donc être tel qu'il provoque un champ induit qui conduit à une augmentation du flux magnétique.

## 1.4 Corrosion induite par courant alternatif

Les conduites de gaz enterrées sont toujours protégées contre la corrosion par un épais revêtement organique. Cette protection est complétée par une polarisation cathodique pour pallier les imperfections du revêtement, par exemple là où le revêtement est endommagé. La protection cathodique des pipelines impose un courant négatif qui entre dans les métaux aux points de contact avec l'électrolyte du sol au niveau des défauts de revêtement. Ce courant empêche les processus de corrosion de se dérouler. Cependant, comme nous l'avons signalé plus haut, le champ électromagnétique alternatif induit la corrosion AC qui représente un risque significatif sur la longévité et la sûreté du réseau de transport de gaz ou de pétrole. [15]

### 1.4.1 Description de la corrosion AC

La figure (1.9) illustre la présence de ligne de haute tension près de la conduite de gaz enterrée. Le champ électromagnétique va provoquer un courant alternatif qui passe à travers la surface du métal au regard du défaut de revêtement du pipeline, ce courant dépend de l'impédance du système électrochimique. [16]

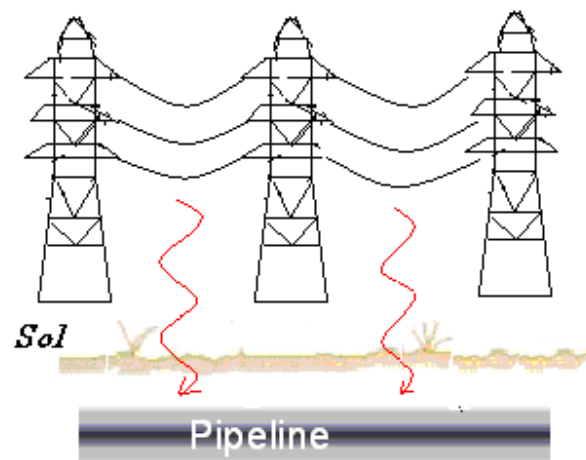


Figure (1.9) : l'effet du champ électromagnétique sur les pipelines

#### 1.4.1.1 Effet du champ magnétique d'une ligne à HT sur un pipeline

L'alimentation électrique triphasée utilise trois câbles pour chacune des trois phases et un câble pour le neutre. Chacun des câbles est parcouru par un courant alternatif sinusoïdal déphasé de  $2\pi/3$  radians (120 degrés) par rapport aux deux autres câbles. Le neutre est généralement relié à la terre, donc ce n'est pas un câble de transport.

Dans le cas où les trois phases sont égales, la somme des courants alternatifs dans les trois phases est nulle c'est-à-dire,  $\vec{I}_A + \vec{I}_B + \vec{I}_C = 0$

. Par contre la somme des champs magnétiques induits par les trois courants alternatifs en un point quelconque de l'espace n'est pas nulle du fait de la distance séparant les trois câbles de phase. [17]

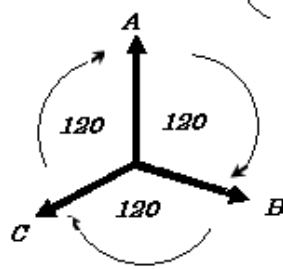


Figure (1.10a) : Trois phases et le courant traversant chaque câble.

*La somme des trois composantes est nulle.*

Ainsi quand un pipeline enterré se trouve à proximité d'une ligne à haute tension, la distance par rapport au pipeline est différente pour chaque phase, c'est-à-dire que la somme des fém AC induites par chaque phase sur la canalisation n'est pas nulle. Figure (1.10b) illustre les distances entre le pipeline et chacun des trois câbles correspondant aux trois phases [18-19] :

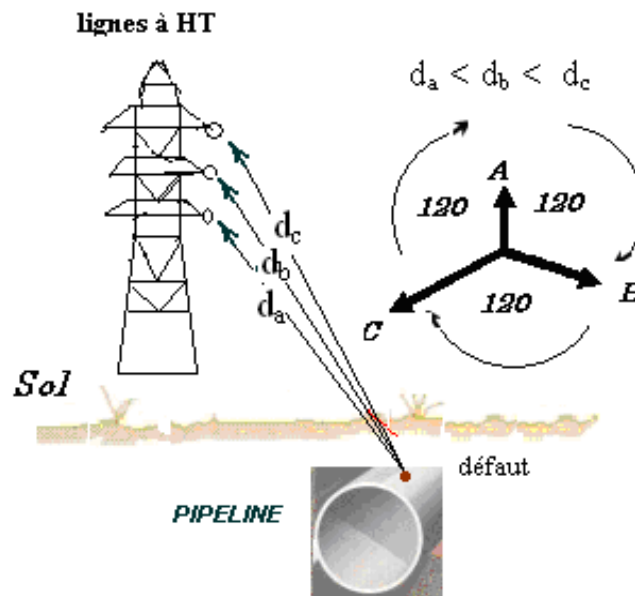


Figure (1.10b) : Effet d'induction et différentes distances entre le pipeline et les trois phases

En plus de la différence de la distance entre le pipeline et les câbles des trois phases, plusieurs causes ou dysfonctionnements se produisant sur la ligne induisent également une fém et donc un potentiel sur le pipeline, les trois causes principales sont : [20-21]

- Déséquilibre du système de transmission.
- Foudre créant une haute tension sur le câble relié à la terre.
- Défauts des phases.

#### **1.4.1.2 Potentiel induit par une ligne à HT**

Nous pouvons citer trois types de couplage électromagnétique (et pouvant donc donner lieu à des mouvements de charges électriques et donc à des courants électriques au sein de la structure influencée) entre les lignes à HT et les pipelines [23] :

- Electrostatique ou capacitance,
- Résistive ou ohmique,
- Magnétique ou inductive.

Nous nous sommes intéressés à l'étude du potentiel induit dans un conducteur influencé (pipeline) lorsque le passage du courant dans un conducteur influençant (ligne électrique HT) crée un champ électromagnétique. La variation du champ électromagnétique créée par le passage du courant alternatif dans la ligne à HT induit une force électromotrice  $E$  sur le pipeline. Si le revêtement du pipeline était parfaitement isolé, cette situation ne conduirait à aucun mouvement de charge entre l'acier du pipeline et le milieu terrestre et donc aucun courant ne circulerait au sein de la paroi d'acier du pipeline pour « alimenter » ce mouvement de charges. Inversement, si le revêtement du pipeline présente une très faible propriété d'isolation, le couplage électromagnétique entraîne des mouvements de charge à l'interface acier/milieu terrestre, quasi répartis tout le long du tracé du pipeline influencé. Il s'ensuit des courants importants dans la paroi du pipeline et en conséquence, en vertu de la loi d'ohm, un potentiel alternatif  $V$  entre l'acier et la terre relativement faible et des densités de courant de fuite à la terre relativement limitées : le couplage n'entraîne a priori pas de menace de corrosion AC significative. En revanche lorsque le revêtement présente intrinsèquement une grande résistance d'isolement mais comporte des défauts de petites dimensions, le couplage électromagnétique induit à chaque défaut du revêtement, à travers l'interface métal/sol, des courants dont la densité peut être élevée : le potentiel alternatif  $V$  entre l'acier et le milieu terrestre est en ce cas élevé, la chute ohmique dans la paroi d'acier étant limitée du fait que la somme des courants de fuite à la terre reste limitée. Le modèle le plus représentatif de cette situation du couplage inductif entre la ligne à HT et le pipeline est schématiquement présenté sur la figure (1.11) [24].

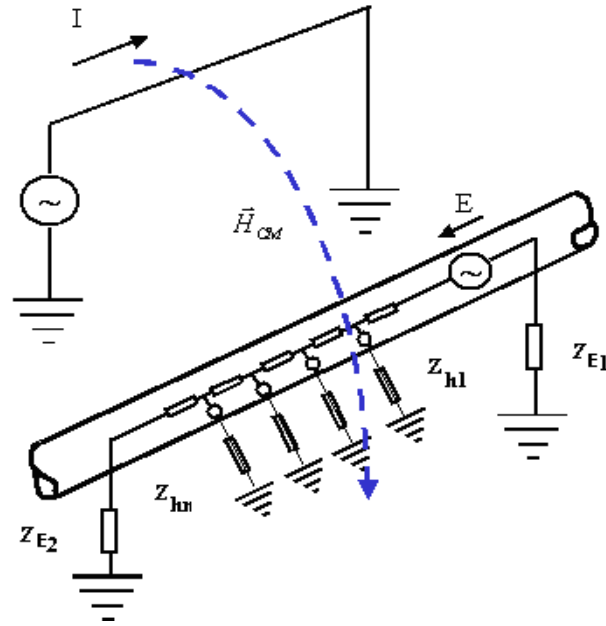


Figure (1.11) : Schéma représentatif du couplage inductif entre une ligne à HT et un pipeline.

Dans cette figure, les symboles utilisés sont les suivants :

$Z_{h1}, Z_{h2} \dots Z_{hn}$  : impédances inter-faciales au niveau des défauts du revêtement du pipeline

$Z_{E1}, Z_{E2}$  : représentent les impédances de liaison à la terre au début et à la fin de la section influencée du pipeline

$\vec{H}_{CM}$  : représente le champ magnétique induit par le passage du courant  $I$  dans la ligne à HT

$E$  : représente schématiquement la force électromotrice induite dans le pipeline

La somme de tous les courants de fuite à la terre sur chacun des défauts donne le courant total circulant dans la paroi du pipeline. Dans ce cas, l'amplitude de la force électromotrice induite est une fonction des principaux facteurs suivants [25] :

- Géométrie physique de la séparation entre les conducteurs de la ligne HT et le pipeline,
- Longueur de pipeline située en parallèle avec le système de transmission électrique,
- Amplitude du flux du courant électrique,
- Fréquence du courant,
- Nature du système électrique, mono ou triphasé,
- Résistivité du sol.

En traduisant dans une relation globale les facteurs qui affectent l'amplitude de la force électromotrice induite (f.é.m.), on peut exprimer cette dernière selon l'équation suivante [26-27] :

$$E_{fém} = I \cdot M \cdot \omega \cdot L \quad (\text{Eq1.7})$$

Où  $E_{fém}$  : Tension f.é.m. induite (V),

$I$  : Courant traversant la ligne HT (A),

$M$  : Inductance mutuelle entre la ligne HT et le pipeline ( $\Omega \text{ m}^{-1} \text{ s}$ ),

$\omega$  : Pulsation du courant alternatif ( $\text{radian s}^{-1}$ ),

$L$  : Longueur du parallélisme entre pipeline et lignes HT (m).

L'inductance mutuelle est en première approximation inversement proportionnelle à la racine carrée de la distance entre la ligne HT et le pipeline et proportionnelle à la résistivité du sol. De l'équation ci-dessus, on déduit que la f.é.m. croît avec la résistivité du sol, la densité du courant, la longueur où le pipeline longe les lignes HT, et la fréquence du courant.

En ce qui concerne la géométrie physique de la séparation entre les conducteurs et les pipelines, la tension induite sur un pipeline est fonction de la hauteur du conducteur  $H$  et de la distance du pipeline par rapport au centre de la ligne  $d$ .

La figure (1.12) montre un exemple de l'amplitude de la f.é.m. (Par rapport à la masse) induite sur un pipeline en fonction de la distance  $d$  pour une ligne à HT constituée de trois phases espacées d'une unité pour deux hauteurs des conducteurs  $H=4, 10$  unités.

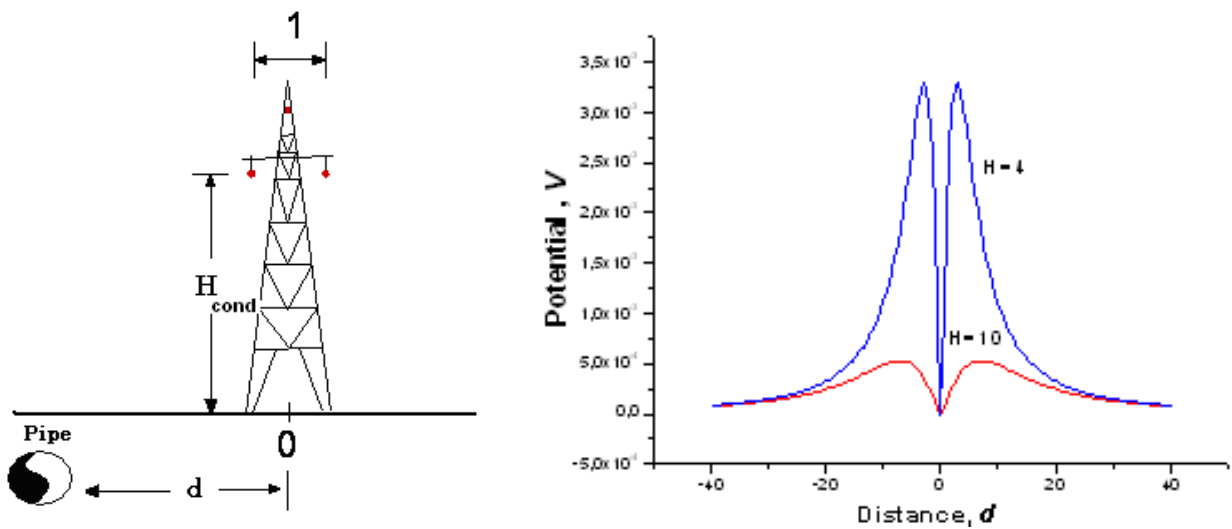


Figure (1.12) : l'effet de la hauteur des conducteurs  $H_{cond}$  et de la distance du pipeline  $d$  sur le potentiel induit à la surface du pipeline

La figure (1.12) montre que :

- Aucune f.é.m. n'est induite sur un pipeline enterrée juste à l'aplomb d'une ligne à HT, car les champs électromagnétiques induits par le courant alternatif de chaque phase s'annulent à cette position.
- Il y a un maximum de la f.é.m. induite pour chaque hauteur  $H_{\text{cond}}$ .
- Plus la hauteur des conducteurs est élevée, plus l'amplitude de la f.é.m. induite est faible.

### 1.4.2 Modèle de circuit électrique équivalent

Quand un pipeline sous protection cathodique (PC) est exposé à une perturbation alternative, un champ électromagnétique alternatif va être induit à la surface du pipeline, conduisant au passage du courant alternatif au niveau des défauts de revêtement. Ce courant alternatif qui traverse le système pipeline – sol dépend de plusieurs facteurs : l'amplitude de la f.é.m. induite, l'impédance de l'interface pipeline – sol, la caractéristique non-linéaire du comportement de l'interface, la résistance d'électrolyte à travers le défaut due à la conductivité finie du milieu, et la résistance électrique du sol entre le déversoir de courant et l'ouverture du défaut.

L'impédance de l'interface pipeline - sol est régie par différents facteurs : la capacité de double couche, le transfert de charge à l'interface et autres processus électrochimiques, et éventuellement la contribution du film superficiel, conducteur ou isolant. Par conséquent, fondamentalement deux types de courant peuvent être observés à l'interface métal / solution : un courant faradique  $I_F$  et un courant non faradique, notamment dû à la charge de la double couche  $I_{DL}$ .

On considère que le courant global instantané  $I(t)$  traversant l'électrolyte est la somme de la composante  $I_{DL}$ , et du courant  $I_F$ .

$$I(t) = I_{DL} + I_F \quad (\text{Eq1.8})$$

L'interface métal / sol peut être représentée de manière simplifiée par un circuit électrique équivalent dans lequel la capacité de double couche électrochimique  $C_{DL}$  est en parallèle avec l'impédance faradique  $Z_F$ . La figure (1.13) donne le schéma électrique équivalent. Dans cette figure,  $Z_F$  est réduit à une résistance seule appelée la résistance de polarisation  $R_p$  correspondant à la pente de la courbe courant - potentiel stationnaire au point de fonctionnement.



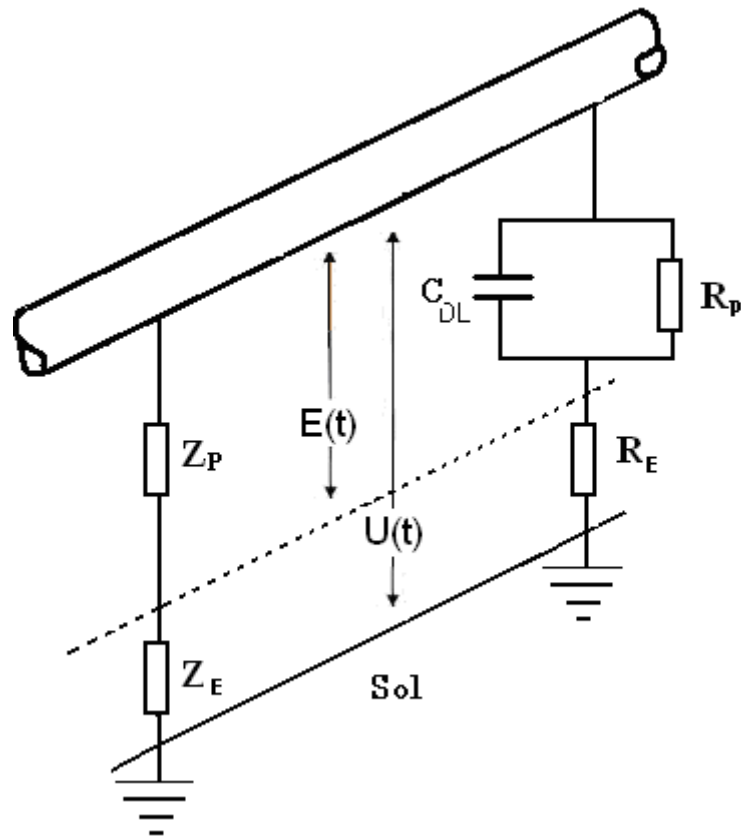


Figure. (1.13) Schéma électrique équivalent à un défaut de pipeline dans le sol

Un schéma électrique beaucoup plus complexe séparant les processus anodique et cathodique, et en tenant compte de la réversibilité de certaines des réactions électrochimiques en jeu est également proposé dans la littérature [28]. Si le courant est limité par la diffusion, l'impédance faradique sera représentée par la somme d'une résistance de transfert de charge  $R_{TC}$  et d'une impédance de diffusion  $Z_w$ . En tenant compte également de la résistance de l'électrolyte  $R_E$  entre les deux électrodes (électrode de travail et électrode de référence) nous pouvons représenter le circuit électrique équivalent illustré sur la figure (1.13) en séparant les contributions anodique et cathodique [28].

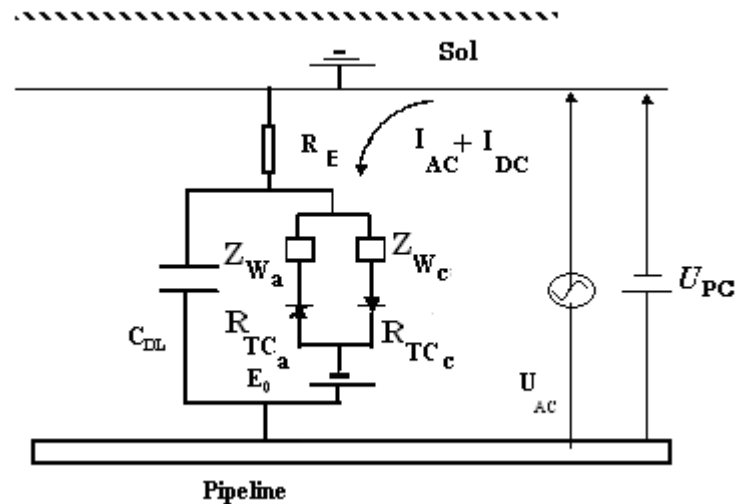


Fig. (1.14) : Circuit électrique équivalent à un défaut de pipeline

L'interface métal / sol peut être modélisée par deux réactions électrochimiques irréversibles :

- Oxydation du métal
- Réduction d'un oxydant (la réduction de l'oxygène dissous et/ou de l'eau)

Ce circuit est constitué de :

- la capacité de double couche  $C_{DL}$
- Le phénomène du transfert de charge à l'interface, représenté ici par des impédances  $R_{TCa}$ ,  $R_{TCc}$ ,
- Le phénomène du transport de matière, représenté ici par des impédances de diffusion de Warburg  $Z_{Wa}$ ,  $Z_{Wc}$ , ce phénomène est rencontré en solution aérée où la réaction cathodique est souvent limitée par la diffusion de  $O_2$  dissous.
- Les processus électrochimiques sont modélisés par la loi de Butler – Volmer,  $E_0$ , représentant le potentiel d'équilibre pour les deux réactions électrochimiques.
- La résistance d'électrolyte entre la surface du métal au niveau d'un défaut du revêtement du pipeline et le sol, est représentée ici par  $R_E$ .
- Deux sources de potentiel AC et DC imposent un potentiel alternatif  $U_{AC}$  et un potentiel continu  $U_{PC}$  entre le pipeline et le sol,  $U_{AC}$  représente la tension induite sous le champ AC, et  $U_{PC}$  représente le potentiel de protection cathodique.

En raison des gradients de potentiel provoqués par le passage du courant de protection cathodique dans le sol, il existe une chute ohmique entre le pipeline et l'électrode de référence pour la mesure du potentiel, de même qu'il existe une chute ohmique entre le pipeline et le

déversoir. On peut donc définir différents potentiels d'un système (pipeline sous PC / sol) exposé à une potentiel alternatif [25] :

- $U_{AC}$  : Potentiel de perturbation alternatif : c'est la différence de potentiel instantanée entre le pipeline et une « terre au loin » supposée non influencée ni par la protection cathodique du pipeline, ni par la ligne véhiculant un courant AC. Elle se mesure à l'aide d'une électrode de référence située suffisamment « à l'écart » de la surface du pipeline et s'exprime par  $U_{AC} = \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$ , où  $\Delta U_{AC}$  est l'amplitude de perturbation AC ;
- $U_{DC,OFF}$  (ou  $E_{PC}$ ) : Potentiel électrochimique interfacial à l'interface métal/sol, résultant de l'application de la protection cathodique en absence de courant alternatif. C'est le potentiel vrai de protection cathodique (PC).
- $U(t)$ : Potentiel alternatif global entre la canalisation et le sol. Cette différence de potentiel est la somme du potentiel de perturbation AC et du potentiel électrochimique interfacial résultant de la protection cathodique, il inclut la chute ohmique existant dans le sol,  $U(t) = U_{AC} + U_{PC}$
- $E(t)$  (ou  $E_{AC}$ ) : Potentiel alternatif à l'interface métal – sol (sans contribution de chute ohmique). C'est le *potentiel alternatif effectif*.
- $E_{corr}$  : représente le potentiel libre de corrosion de l'acier en l'absence de toute perturbation AC et en l'absence de toute polarisation cathodique..

La figure (1.15) illustre les potentiel  $U_{PC}$ ,  $E_{AC}$ ,  $U_{AC}$  et  $E_{corr}$ .

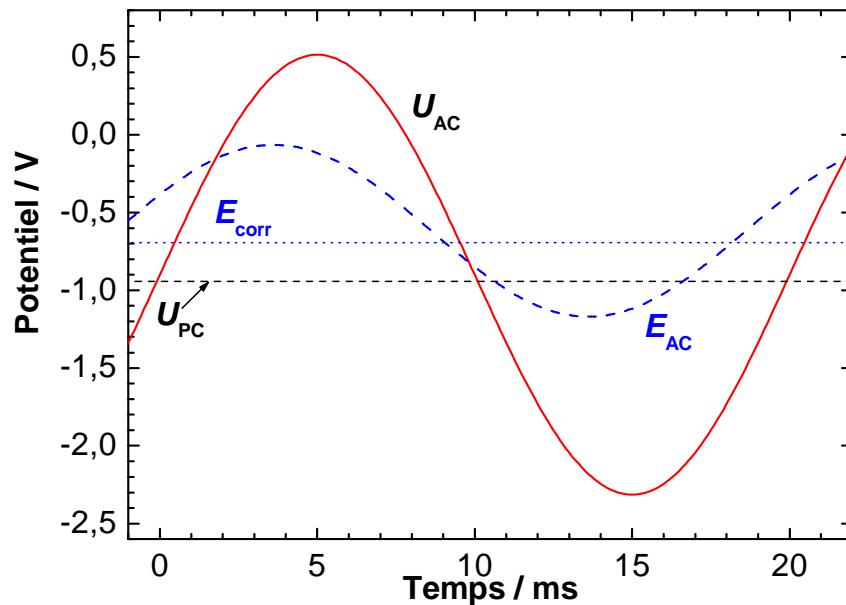


Fig. (1.15) : Illustration de :  $U_{AC}$ ,  $E_{AC}$ ,  $E_{corr}$  et  $U_{PC}$

### 1.4.3 Mécanismes de corrosion AC

Malgré plusieurs études réalisées sur la corrosion AC, son mécanisme réactionnel n'est toujours pas entièrement élucidé. Ceux proposés dans la littérature ne sont pas vérifiés complètement par des expériences indiscutables. Nous allons présenter successivement les trois principaux modèles reconnus actuellement.

#### 1.4.3.1 Corrosion par excursion AC des zones anodique et cathodique

Le modèle proposé par Büchler *et al.* repose sur le fait que l'origine de la corrosion AC est liée à la séquence alternative entre l'oxydation du métal pendant les demi-vagues positives et la réduction de produits accumulés à la surface pendant les demi-vagues négatives. [15, 29-30]. La figure (1.16) illustre leur proposition de façon schématique.

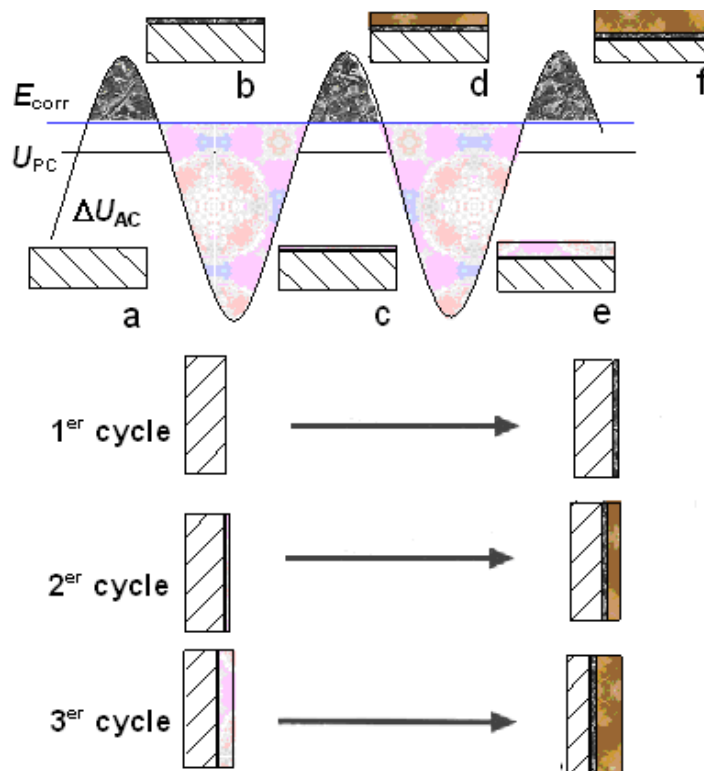
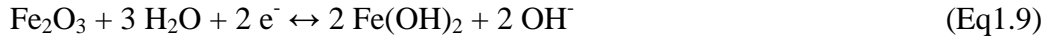


Fig. (1.16) : Effet du courant alternatif sur la surface du métal.

Pendant la demi vague positive de la tension alternative, le courant devient globalement positif si la tension alternative est suffisamment grande ( $\Delta U_{AC} > E_{corr} - U_{PC}$ ).

Si l'excursion anodique est suffisamment importante, et si de surcroît (ce qui est le cas en présence de la polarisation cathodique) le pH interfacial a tendance à devenir alcalin alors la

surface du métal peut se recouvrir d'un film passif, de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans un milieu faiblement alcalin (cf. diagramme de Pourbaix, Figure (1.1)). Pendant la demi-vague négative, le film passif peut se réduire en hydroxyde de fer



Avec le cycle anodique suivant, un nouveau film passif se forme, suivi de nouveau de la réduction du film passif. Par conséquent, avec les cycles successifs, la quantité des hydroxydes de fer formée augmente au détriment de l'acier. Ce mécanisme est rendu possible car  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  est poreux, et également peut se transformer en espèces solubles, en conséquence la ré-oxydation de l'acier est possible à travers cette couche poreuse, suivie de la formation d'un nouveau film passif sous jacent à la couche de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . C'est selon Büchler [29-30], l'origine de la corrosion AC.

Nous allons vérifier ce modèle dans le chapitre 4 par l'analyse de surface sous la perturbation alternative à l'aide de la spectroscopie Raman *in-situ*.

#### 1.4.3.2 Corrosion par alcalinisation

Le courant négatif utilisé pour la protection cathodique provoque une augmentation de la valeur du pH à la surface du métal. Le pH à l'interface même du revêtement peut atteindre une valeur aussi élevée que 14, due à la réduction de l'oxygène et à la réduction de l'eau comme nous l'avons indiqué par les réactions (1.1 et 1.2). Le niveau de l'alcalinisation dépend entre autre de la densité du courant cathodique, du coefficient apparent de diffusion de l'oxygène vers la surface d'acier ou plus généralement des conditions de transfert de masse à l'interface, de la morphologie du sol (granulométrie et structure des agrégats) et de la composition chimique de l'électrolyte du sol. La figure (1.17) illustre ce modèle.

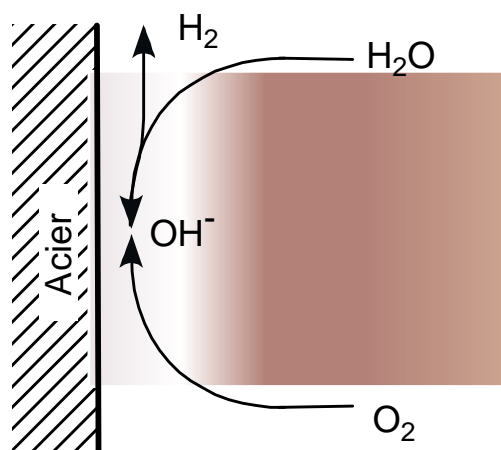


Fig. (1.17) : Ions  $\text{OH}^-$  produits par protection cathodique

Cette alcalinisation du milieu peut conduire à la corrosion de l'acier par formation des ions solubles ferrates ( $\text{HFeO}_2^{2-}$ ) comme nous l'avons mentionné dans le §1.2.3.3.

Toutefois, en présence de courant alternatif, l'alcalinisation du milieu est entravée par des passages périodiques entre le domaine de passivité et le domaine d'immunité de l'électrode. Ce changement alternatif entre la région d'immunité et de passivité (diagramme de Pourbaix) peut provoquer, en milieu alcalin, la corrosion due à la différence de constante de temps associée à la dissolution du fer (rapide) et à la formation consécutive du film passif (lente). La figure (1.18) illustre schématiquement cette situation, ce mécanisme est proposé par Nielsen *et al.* [31-34].

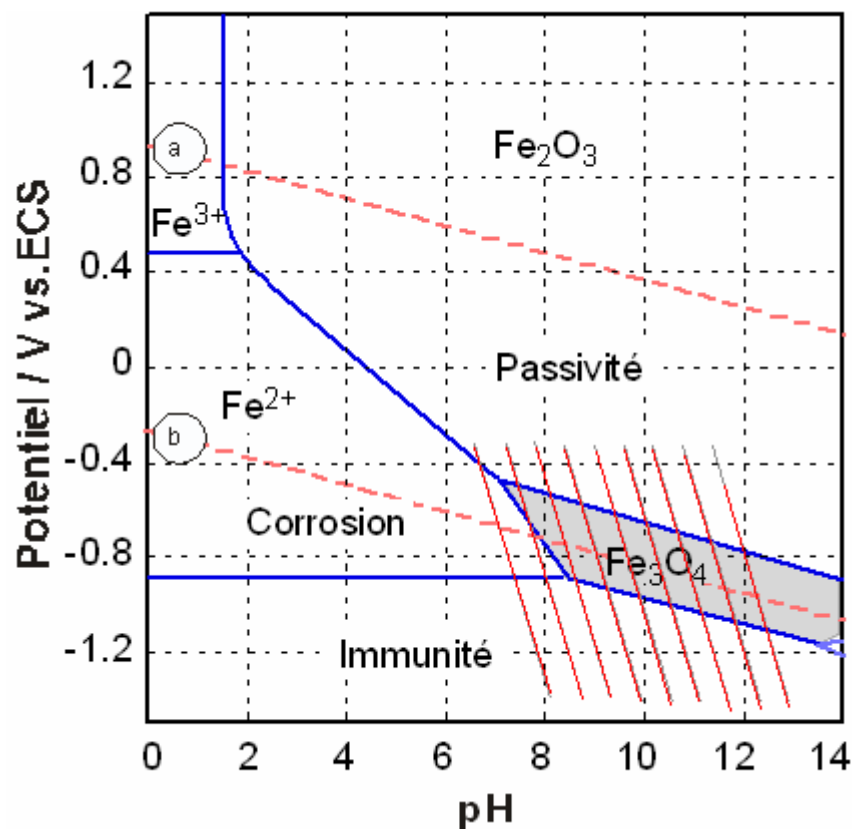


Fig. (1.18) : Diagramme de Pourbaix illustrant le passage successif entre la région d'immunité et de passivité

### 1.4.3.3 Corrosion par l'effet de redressement faradique

Plusieurs travaux [35-41] sur la modélisation de l'effet d'une perturbation de potentiel AC sur la courbe de polarisation d'un acier en solution aqueuse montrent qu'en présence de perturbation alternative, la réponse du courant à la surface du pipeline est également de type alternatif mais non-linéaire due à la relation entre le potentiel et le courant à l'interface. Ces travaux montrent que cette non-linéarité induit un courant continu appelé « redressement

faradique » et provoque, en conséquence, un décalage du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (par définition le potentiel pour lequel le courant global instantané est égal à zéro) et accroît le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  (par définition le courant faradique anodique observé pour cette valeur du nouveau potentiel de corrosion). Si le redressement faradique favorise la dissolution de l'acier, alors son effet peut rendre le courant de protection cathodique insuffisant en favorisant ainsi la corrosion à la surface du métal.

Aussi, en considérant un modèle simplifié de réactions électrochimiques interfaciales contrôlées par une polarisation d'activation pure, il a été montré que le décalage de  $E_{\text{corr}}$  dépend du rapport de  $b_a / b_c$  où  $b_a$  et  $b_c$  sont respectivement les coefficients de Tafel de la réaction anodique et de la réaction cathodique.  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers un potentiel plus anodique lorsque  $b_a / b_c > 1$  et vers un plus cathodique si  $b_a / b_c < 1$ . Lorsque les coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$  sont égaux,  $E_{\text{corr}}$  ne change pas, mais le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  augmente malgré tout avec l'amplitude de la perturbation AC [41].

Ces prévisions théoriques sont confirmées empiriquement par plusieurs études [42-44] ; pour un acier au carbone dans une solution aqueuse, avec l'augmentation de l'amplitude de perturbation AC, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives par rapport au potentiel libre de corrosion en absence de perturbation.

Dans le chapitre suivant, nous développerons en détails les effets de la non-linéarité du système pipeline / sol, et la modélisation de la corrosion AC par l'analyse harmonique. Cette dernière est une technique quantitative pour déterminer l'écart par rapport au système linéaire.

## 1.4.4 Paramètres intervenant dans la corrosion AC

La corrosion AC se produit à cause du courant échangé entre le sol (électrolyte) et le métal. Ce courant dépend du potentiel induit sur les canalisations. Il existe plusieurs facteurs qui influencent le phénomène de la corrosion AC. Nous présentons ci-dessous les paramètres principaux.

### 1.4.4.1 Densité du courant alternatif

Pookote et Chin [45] ont observé une augmentation de vitesse de corrosion avec la densité du courant AC ( $I_{\text{AC}}$ ), mesurée par exemple à l'aide d'un coupon d'acier nu de petite dimension (aire exposée de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ ) raccordé au pipeline et par conséquent soumis lui-même à la perturbation AC. Funk et Schöneich [46] d'après des résultats d'une étude de deux ans, ont

montré la même tendance. Gummow *et al.* [47] ont compilé en 1998 les travaux sur ce thème et ils ont abouti à la même conclusion.

Plusieurs auteurs ont conclu à l'existence d'un seuil pour la densité du courant AC, en-dessous duquel le risque de corrosion AC est acceptable. Funk et Schöneich [46] ont également étudié l'acier au carbone dans un milieu de sulfate de sodium. Ils ont constaté que pour une densité de courant supérieure à  $20 \text{ A m}^{-2}$ , la couche passive à la surface d'acier va complètement être détruite. Selon la norme européenne, CEN /TS 15280, (voir le paragraphe 1.3.5) la densité du courant alternatif ne doit pas dépasser  $30 \text{ A m}^{-2}$ . Cependant, Pourbaix *et al.* [1.48] ont constaté par des essais au laboratoire, que la corrosion AC ne dépend pas de  $I_{AC}$ . En revanche, Goidanich dans ses travaux de thèse [49] a montré qu'une densité de courant AC de  $10 \text{ A m}^{-2}$  peut représenter un risque notable pour le pipeline. Nous pouvons constater que l'effet de  $I_{AC}$  sur la corrosion AC reste encore fortement controversé.

#### 1.4.4.2 Amplitude du potentiel alternatif $U_{AC}$

Pour une résistivité du sol donnée  $\rho_s$  le potentiel alternatif peut être donné par la formule simple suivante: [25]

$$U_{AC} = I_{AC} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_s \cdot d_{\text{déf}}}{8} \quad (\text{Eq1.10})$$

Où,

$I_{AC}$  : Densité du courant AC ( $\text{A m}^{-2}$ ),

$d_{\text{déf}}$ : Diamètre du défaut (m) supposé de forme circulaire et plane,

$\rho_s$ : Résistivité du sol ( $\Omega \text{ m}$ ).

L'hypothèse principale de ce calcul est que la densité du courant est d'une part déterminée uniquement par la chute ohmique, c'est-à-dire que l'impédance à l'interface acier – sol est négligeable et d'autre part que la résistance d'électrolyte (en  $\Omega \text{ cm}^2$ ) est évaluée selon l'équation de Newman, représentant la distribution primaire de potentiel dans un milieu électrolytique homogène pour un défaut circulaire plan [50]. D'autre part, la résistance d'électrolyte à travers le défaut de revêtement est supposée négligeable. Nous reviendrons sur cette hypothèse très simplificatrice ultérieurement.

En appliquant l'équation (1.10), pour un seuil de densité du courant AC égal  $30 \text{ A m}^{-2}$ , un défaut de  $1 \text{ cm}^2$  ( $d_{\text{déf}} = 1,13 \text{ cm}$ ), une résistivité de sol de  $10 \Omega \text{ m}$ , l'amplitude maximum admissible de potentiel AC est de  $1,33 \text{ V}$ . Même si cette relation reste approchée, il est



cependant clair que, pour réduire l'effet de corrosion AC, il faut diminuer l'amplitude du potentiel induit par les installations électriques à haute tension à proximité des pipelines (voir paragraphe 1.3.6). Les spécialistes de corrosion AC admettent empiriquement que des valeurs de potentiel alternatif efficaces (r.m.s) entre 4 et 10 V au niveau du sol sont nécessaires pour provoquer une corrosion significative des pipelines [51].

#### 1.4.4.3 Résistance d'électrolyte

Nous avons vu dans la partie consacrée au modèle de circuit électrique équivalent que le potentiel alternatif est appliqué entre le pipeline et le sol. L'effet de la résistance d'électrolyte est de générer une chute ohmique entre le sol et la surface du métal. Cette résistance détermine une amplitude effective du potentiel AC ( $E_{AC}$ ) à l'interface métal – sol au fond du défaut macroscopique du revêtement.

La caractéristique de la résistance d'électrolyte sera étudiée en détails dans le chapitre de modélisation de corrosion AC (voir le paragraphe 3.3.2)

#### 1.4.4.4 Protection cathodique PC

Comme nous l'avons signalé dans §1.3.3.2, sous protection cathodique, même en présence d'une perturbation alternative, les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) produits s'accumulent au voisinage des défauts du revêtement, et le milieu peut ainsi devenir fortement alcalin [32, 34, 52]. Pour cela les spécialistes de corrosion AC déconseillent une surprotection cathodique [50]. En effet, une augmentation du pH à l'interface peut mener à une diminution notable de la résistance d'électrolyte de défaut  $R_h$  [53], ce qui, pour un même niveau d'amplitude de perturbation AC, augmente la densité du courant  $I_{AC}$  comme nous l'avons décrit ci-dessus.

Hosokawa *et al.* [1.54] ont montré par des essais en « soil box » en sol de type « argileux » confirmés par quelques essais sur site qu'il est possible de réduire le risque de corrosion AC par l'augmentation de la densité du courant de protection cathodique  $I_{PC}$  si la densité de courant alternatif ne dépasse pas  $70 \text{ A m}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur, la protection ne sera plus possible. Ils ont montré également que la densité du courant de protection cathodique doit rester inférieure à  $40 \text{ A m}^{-2}$ . Au delà on se trouve en situation de surprotection sans possibilité de maîtriser non plus le phénomène de corrosion AC. Ces prévisions sont présentées sur la figure (1.20) :

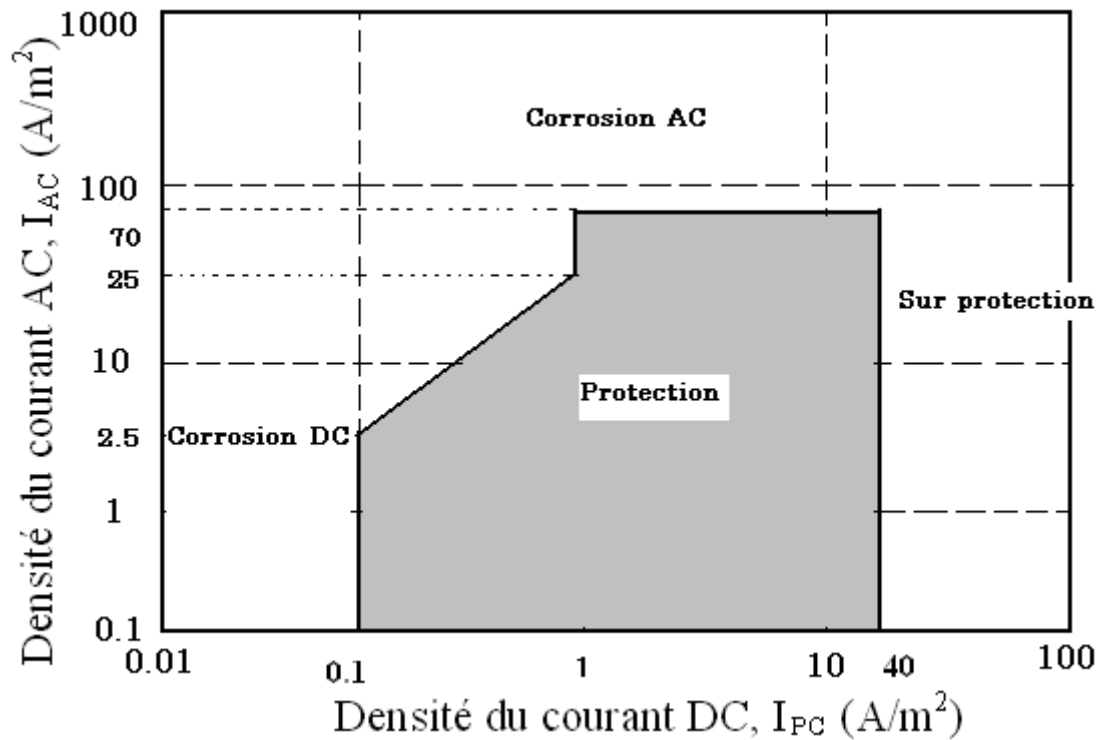


Figure (1.20) : Relation entre les densités AC et DC pour assurer la protection

#### 1.4.4.5 Composition du sol

La présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  favorise la formation, sous l'influence de l'alcalinité engendrée par la protection cathodique, de précipités dits « calco-magnésiens ». Lorsque de tels composés insolubles sont formés par ces ions alcalino-terreux, la résistance au transfert de masse par diffusion près des défauts du revêtement protecteur augmente et le courant au regard des défauts diminue avec le temps. Ce phénomène de « colmatage » des défauts du revêtement va donc diminuer les effets néfastes induits par le courant alternatif.

En revanche, certains composés solubles formés par exemple avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont hygroscopiques et peuvent attirer l'eau, ainsi, la résistivité du milieu local va diminuer. La corrosion induite par le courant alternatif va croître avec le temps [28,55]. Stalder *et al.* [52] proposent un mécanisme basé sur le rapport entre la concentration des cations (comme  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) et celle d'autres cations (comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). Selon Compton et Charlton [56-57], la présence des ions chlorures et sulfate accélère la corrosion AC.

#### 1.4.4.6 Fréquence de perturbation AC

D'après l'équation (1.11), l'impédance à l'interface  $Z_{\text{int}}$  est une fonction de la capacité de double couche  $C_{\text{DL}}$ . L'impédance d'un condensateur  $C_{\text{cond}}$  peut être écrite par :

$$Z_{\text{cond}} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{\text{cond}}} = \frac{1}{j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_{\text{cond}}} \quad \text{Eq (1.11)}$$

Nous pouvons constater que  $Z_{\text{cond}}$  augmente quand la fréquence de  $I_{\text{AC}}$  diminue. En conséquence, pour une même amplitude de perturbation de potentiel AC à l'interface acier/sol, la densité du courant AC développé dans la capacité interfaciale (courant capacitif) augmente avec l'augmentation de fréquence  $f$ .

Or, plusieurs études [58-60] indiquent une relation inverse entre la corrosion AC et la fréquence de perturbation AC. Ces résultats tendent à indiquer que le risque relié aux chemins de fer est plus grand que celui lié aux lignes à HT dans les mêmes conditions de temps d'exposition et de potentiel  $U_{\text{AC}}$  à la surface d'un métal. Rappelons que le chemin de fer est alimenté par un courant alternatif de 16,7 Hz alors que la ligne de haute tension est de 50 Hz.

#### 1.4.4.7 Nature du métal

Dans la littérature, plusieurs études ont montré que l'effet de perturbation AC dépend de la nature du métal. Sur quatre métaux différents (cuivre, aluminium, acier et alliage étain-plomb, Chin [61] a réalisé un test de corrosion AC en fonction du courant AC dans une cellule électrochimique. Il a mesuré la vitesse de corrosion par la perte de masse et observé que l'aluminium se corrode le plus rapidement, alors que la vitesse de corrosion du cuivre est la plus lente en terme de perte d'épaisseur (mdd : mg. dm<sup>-2</sup> par jour). Le fer est moins sensible à la corrosion AC que l'aluminium pour une densité de courant AC inférieure à 20 mA cm<sup>-2</sup> (soit 200 A m<sup>-2</sup>), puis s'accélère. La figure (1.121) illustre ses résultats.

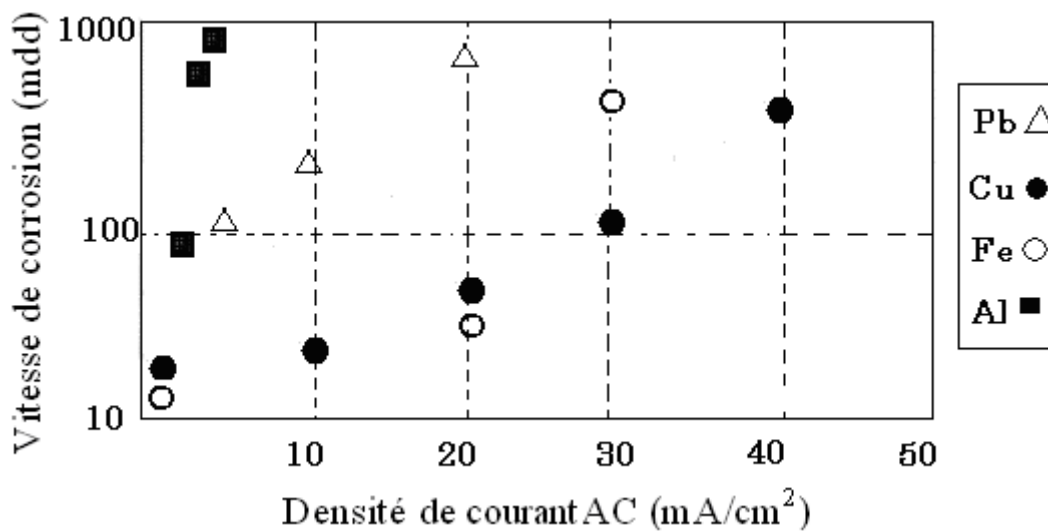


Figure (1.21) : Vitesse de corrosion AC selon les métaux

Pookote et Chin [45] ont classé les métaux en deux groupes selon leur sensibilité à la corrosion AC ; le risque le plus grand correspond au groupe composé de l'aluminium, du titane et du tantale et le risque le plus faible pour le groupe du cuivre, de l'acier, du plomb, de l'étain et du zinc.

Plusieurs références [57, 62-63], montrent que la corrosion AC est plus marquée lorsque deux métaux sont couplés (corrosion galvanique) que lorsque chaque métal est isolé électriquement. Par contre on ne relève pas dans la littérature d'influence significative de la nuance des aciers sur l'intensité du phénomène de corrosion AC : les aciers non ou faiblement alliés et le fer ont des comportements équivalents vis à vis de la corrosion AC.

#### **1.4.4.8 Temps, Température**

Gummow *et al.* [64-65] ont étudié l'influence du temps sur la corrosion AC, ils ont observé qu'avec le temps, la vitesse de corrosion AC diminue progressivement. En revanche, plusieurs auteurs [45, 64] ont conclu que la température n'a pas d'effet sur la vitesse de corrosion AC.

### **1.4.5 Evaluation du risque de corrosion AC**

Plusieurs critères sont proposés dans la pratique pour évaluer « quand le risque grave peut surgir sur la corrosion AC et comment il faut résoudre ce problème ». Les critères suivants sont proposés par le « Comité Européen de Normalisation » dans la « norme expérimentale » XP CEN /TS 15280 [51] :

#### **1.4.5.1 Critère (1) : Potentiel AC induit, $U_{AC}$**

Selon cette « norme expérimentale », pour éviter une corrosion AC significative il ne faut pas dépasser le potentiel alternatif  $U_{AC}$  de :

- 10 V quand la résistivité locale du sol est supérieure à 25  $\Omega$  m,
- 4 V quand la résistivité locale du sol est inférieure à 25  $\Omega$  m.

#### **1.4.5.2 Critère (2) : Potentiel continu vrai $E_{PC}$**

Le second critère est basé sur la mesure du potentiel continu vrai (en absence de chute ohmique) et mesuré selon la norme européenne EN 13509 avec un témoin (un coupon) connecté au pipeline, au moyen duquel le potentiel DC vrai  $E_{PC}$  peut être mesuré par l'interruption momentanée du courant du circuit témoin/pipeline à l'aide d'un relais à temps de coupure très court (quelques  $10^{-9}$  s).

Le potentiel  $E_{PC}$  doit être plus négatif (mais le plus proche possible) de :

- 0.85 V vs. Cu/CuSO<sub>4</sub> pour un sol aérobie
- 0.95 V vs. Cu/CuSO<sub>4</sub> pour un sol anaérobie

#### 1.4.5.3 Critère (3) : Densité du courant alternatif $I_{AC}$

Le troisième critère est établi sur la densité du courant alternatif mesurée sur le témoin connecté au pipeline :

- $I_{AC} > 100 \text{ A m}^{-2}$  : Risque élevé de corrosion
- $30 < I_{AC} < 100 \text{ A m}^{-2}$  : Risque moyen de corrosion
- $I_{AC} < 30 \text{ A m}^{-2}$  : Risque faible de corrosion

Nous pouvons remarquer que ces seuils sont différents de ceux préconisés par Hosokawa *et al.* [54].

#### 1.4.5.4 Critère (4) : Rapport $I_{AC}/I_{PC}$

Ce critère prend en compte l'effet du courant de protection cathodique  $I_{PC}$  et du courant alternatif  $I_{AC}$ , ce qui donne l'avantage de réduire le risque de corrosion AC par contrôle du niveau de protection cathodique. Le critère proposé est le suivant :

- $I_{AC}/I_{PC} > 10$  : Risque élevé de corrosion
- $3 < I_{AC}/I_{PC} < 10$  : Risque moyen
- $I_{AC}/I_{PC} < 3$  : Risque faible

Le seuil de protection formulé par ce critère (le rapport de trois entre  $I_{AC}$  et  $I_{PC}$ ) est différent de celui issu des travaux japonais [54] pour lequel le rapport maximal admissible est de 2,5 tant que  $I_{DC}$  reste inférieur à  $1 \text{ A/m}^2$ , puis diminue très notamment lorsque  $I_{DC}$  augmente au delà de  $1 \text{ A/m}^2$ , jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 1,75.

#### 1.4.5.5 Autres critères

D'autres critères sont également proposés dans la littérature, pour apprécier la menace de corrosion AC, ils sont basés sur :

- la valeur du potentiel continu  $U_{PC}$  (potentiel « ON » sans déduction de chute ohmique).
- Le rapport entre la concentration des cations qui ralentissent la corrosion comme  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  et la concentration des cations qui accélèrent la corrosion comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [45].
- La quantité de charge électrique demandée pour oxyder les produits de corrosion  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  mesurée par l'oxydation coulométrique (voir l'annexe A).

Malgré toutes les études effectuées sur la corrosion AC, et comme le témoignent ces différents critères proposés, il n'y a toujours pas un consensus général sur les critères permettant d'évaluer le risque de la corrosion AC.

### 1.4.6 Atténuation de Corrosion AC

Nous avons vu dans la partie consacrée à l'induction magnétique que la f.é.m. induite par le champ électromagnétique, et en conséquence le courant alternatif de « fuite » engendré par le phénomène à chaque défaut de revêtement, dépendent de plusieurs facteurs. Alors, différentes méthodes sont employées dans la pratique pour réduire l'effet du courant alternatif sur les canalisations enterrées près de la source de courant alternatif.

#### 1.4.6.1 Sur la canalisation

Deux séries de mesures d'atténuation différentes, selon la situation de la canalisation, sont listées ci-dessous:

##### **Pour une nouvelle installation du pipeline [66] :**

- Eloigner les canalisations enterrées des lignes à haute tension ou des voies de chemin de fer.
- Eviter d'implanter le pipeline en parallèle avec des lignes à HT [66], en particulier dans les sols de résistivité faible.

##### **Pour un pipeline déjà installé :**

- Augmentation contrôlée du potentiel  $U_{PC}$ . Toutefois, l'excès de ce potentiel induit le risque de décollement du revêtement et l'augmentation de la vitesse de corrosion comme nous l'avons signalé dans les sections 1.2.3.3 et 1.3.3.2.
- Blindages électromagnétiques (cage de Faraday) pour la partie du pipeline soumise à une forte tension alternative : le blindage réagit comme une barrière où il réduit le champ électromagnétique au voisinage d'un objet [1.67].
- Atténuation par des mises à la terre à l'aide de bandes sacrificielles de zinc [68-69] : cette méthode consiste à connecter une ou plusieurs bandes de zinc enterrées près du pipeline et en parallèle. Ces bandes sont connectées avec le pipeline comme illustre la figure (1.22). Cette technique, qui est un apport supplémentaire de protection cathodique par une anode sacrificielle, est très efficace pour réduire la corrosion AC.

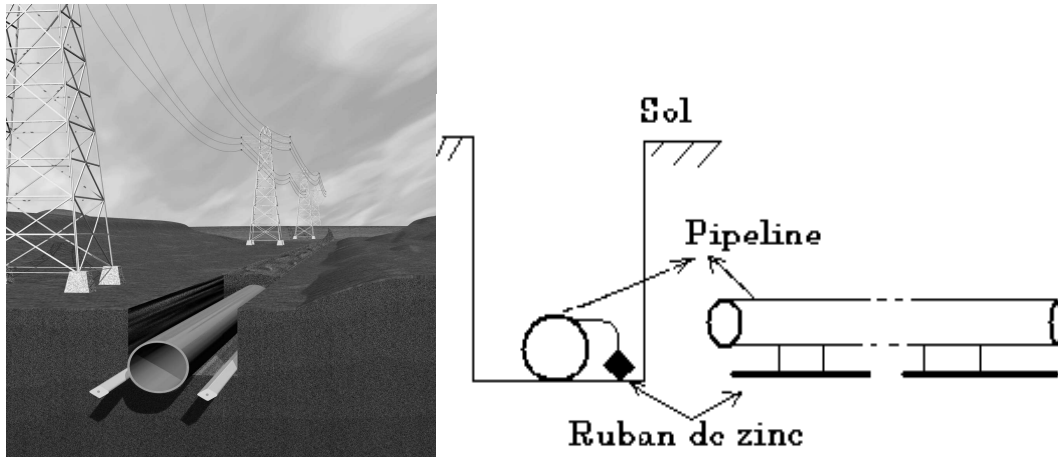


Figure (1.22) : Atténuation de la corrosion AC par connection de bandes de zinc au pipeline

- Atténuation à l'aide des joints d'isolation [70]: l'utilisation de cette technique est illustrée par la figure (1.23). Les joints d'isolation divisent le pipeline en plusieurs segments électriquement isolés l'un à l'autre. Alors, le potentiel induit à la surface du pipeline diminue sensiblement, ce qui permet d'éviter d'atteindre ainsi le seuil critique de  $U_{AC}$ . Dans cette configuration, chaque partie isolée doit être connectée à la terre (par une liaison au moyen d'un condensateur).

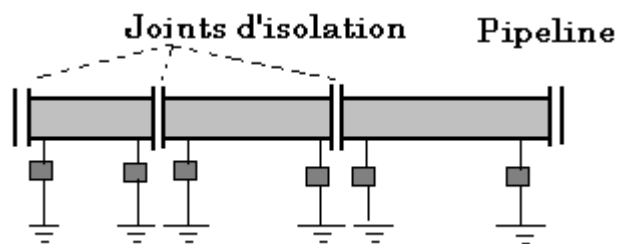


Figure (1.23) : Atténuation de corrosion AC par des joints d'isolation

- Détecter les défauts de revêtement du pipeline et les réparer.
- Opérer des mises à la terre raccordées avec un condensateur pour permettre l'écoulement des courants alternatifs par ces mise à la terre (sans que cela induise de sur consommation de courant continu de protection cathodique), ce qui permet également d'atténuer la menace de corrosion AC en diminuant les niveaux de la perturbation de potentiel AC.

#### 1.4.6.2 Sur la ligne à haute tension

On peut également intervenir sur la ligne à haute tension [26, 71-73]. En effet, l'équation (1.7) montre que le champ magnétique induit peut être diminué par :

- Réduction du courant par l'augmentation de la tension de ligne,

Mais également selon les analyses présentées dans le § 1.4.1.1, il est possible d'intervenir par :

- Changement des lignes monophasées en lignes triphasées
- Compactage de la ligne (approchement géométrique des trois phases) ce qui permet de réduire la distance entre les lignes de différentes phases :
  - Torsader les fils,
  - Choisir une disposition en triangle.

Il est également possible d'intervenir en :

- Diminuant la fréquence du courant, ce qui permet de diminuer l'amplitude de la f.é.m. induite, toutes choses égales par ailleurs.
- Dans le cas de train ou de tram, déposer une bâche isolante autour des rails.
- Utiliser des câbles isolés.



## **CHAPITRE 2**

# **TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES**



## 2.1 Méthodes expérimentales

Le phénomène de la corrosion induite par courant alternatif sous protection cathodique « corrosion AC » d'une structure métallique, a été examiné par les techniques suivantes au cours de ce travail:

- Les méthodes stationnaires ; tracé des courbes courant - potentiel en présence de signal AC (perturbation alternative) afin d'évaluer l'effet du signal AC (redressement faradique) en fonction du niveau de PC (Protection Cathodique) sur la courbe de polarisation.
- Les méthodes transitoires, plus particulièrement adaptées à l'étude des mécanismes et des processus électrochimiques complexes, qui sont notamment la mesure de l'impédance électrochimique et l'analyse des harmoniques d'ordres supérieurs.
- L'acquisition simultanée de signaux de courant et de potentiel alternatifs à fréquence donnée qui permet d'étudier le passage périodique de l'interface dans le domaine anodique afin d'évaluer le courant faradique positif ce qui donne une indication sur la corrosion induite par le courant alternatif.
- Les méthodes de caractérisation des produits de corrosion, micro-spectroscopie Raman, microscope électronique à balayage (MEB), qui permettent d'identifier les produits de corrosion formés à la surface de l'électrode en acier sous l'influence d'une perturbation alternative, ce qui nous apporte une indication sur le mécanisme de la corrosion induite par courant alternatif.

### 2.1.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

L'objectif de ces méthodes est d'étudier, de façon globale, comment un signal alternatif de grande amplitude modifie la caractéristique courant – potentiel. Pour savoir l'effet du signal AC, et le niveau de PC sur la courbe de polarisation, plusieurs amplitudes de signal AC et plusieurs potentiels de PC, seront appliqués.

#### 2.1.1.1 Principe général

La technique développée dans ce travail consiste à imposer à l'électrode de travail, en mode de potentiel contrôlé au moyen d'un potentiostat :

- Un potentiel continu  $U_{PC}$  variant linéairement et suffisamment lentement (« voltampérométrie »).

- En même temps, on superpose un potentiel alternatif  $U_{AC}$  de différentes amplitudes à l'aide d'un générateur AC.

Le balayage de potentiel s'effectue entre un potentiel  $U_i$  (potentiel initial) et un potentiel  $U_f$  (potentiel final) ; le choix des potentiels  $U_i$  et  $U_f$  est déterminé pour encadrer le phénomène étudié en fonction de l'information recherchée.

On obtient alors des courbes de polarisation globale  $I = f(U)$  en présence du signal AC qui permettent d'étudier le comportement électrochimique du matériau dans des conditions de température et de milieux électrolytiques données.

### 2.1.1.2 Forme de la courbe courant - potentiel selon la cinétique réactionnelle

La corrosion du fer dans un milieu aqueux peut être représentée par la réaction globale suivante :



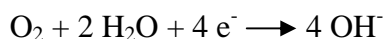
Cette réaction globale peut être scindée en trois réactions électrochimiques :

- La dissolution du fer, qui passe sous forme oxydée (cations) :

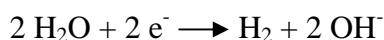


Comme l'ont montré de nombreux travaux sur le mécanisme de dissolution anodique du fer, cette réaction peut être elle-même décomposée en plusieurs étapes électrochimiques élémentaires [74], mais nous n'entrerons pas dans les détails sur cet aspect non indispensable à la présente étude.

- La réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxydes (Eq 1.1):



- Pour des potentiels plus cathodiques, la réduction de l'eau apparaît en plus de celle de l'oxygène dissous (Eq 1.2):



La réaction de production d'électrons (Eq 2.2) est la réaction anodique : elle est responsable de la consommation du métal. Les réactions de consommation des électrons (Eqs 1.1 et 1.2) sont les réactions cathodiques : elles sont responsables de la consommation des constituants du milieu aqueux.

Les cinétiques de ces réactions sont contrôlées par différents processus :

### 2.1.1.2.1 Cinétique d'activation pure (oxydation du fer, réduction de l'eau)

Lorsque le système électrochimique est régi par des cinétiques d'activation pure, la relation potentiel - courant décrivant ces réactions électrochimiques peut s'écrire [75] :

$$I = I_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\beta_a n_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-n_c \beta_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{Eq 2.3})$$

- $n_a, n_c$  : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, respectivement anodique et cathodique
- $I$  : densité de courant globale correspondant à la surtension  $\eta$  ( $\text{A cm}^{-2}$ )
- $\beta_a$  : coefficient de transfert anodique
- $\beta_c$  : coefficient de transfert cathodique
- $\eta$  : surtension appliquée à l'électrode  $\eta = E - E_{\text{corr}}$  (V)
- $I_{\text{corr}}$  : densité du courant de corrosion ( $\text{A cm}^{-2}$ )
- $R$  : constante de gaz ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).
- $T$  : température (K)
- $F$  : constante de faraday ( $96500 \text{ C mol-équivalent}^{-1}$ )

Quand la surtension est suffisamment grande ( $|\eta| \geq 50 \text{ mV}$ ), la densité de courant total du système est fournie soit par la seule réaction cathodique soit par la seule réaction anodique. Nous obtenons dans ce cas la relation de Tafel qui montre la relation linéaire entre le potentiel et le logarithme de l'intensité :

$$\eta = a + B \cdot \log |I| \quad (\text{Eq 2.4})$$

Avec

- $a$  : une constante ;  $a = \eta$  quand  $I = 1$  ( $\text{A cm}^{-2}$ )
- $B$  : la pente de Tafel (V/décade), qui s'exprime, par exemple dans le cas d'une surtension anodique, par  $B_a = \ln 10 / \beta_a$  où  $\beta_a$  est le coefficient de Tafel anodique.

La densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  est ainsi obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers  $\eta = 0$  c'est-à-dire en  $E = E_{\text{corr}}$ . La densité de courant de corrosion peut aussi être déterminée par la considération de la branche cathodique et par extrapolation de la droite de Tafel cathodique, exactement de la même façon que pour la branche anodique. La figure 2-1 illustre cette situation.

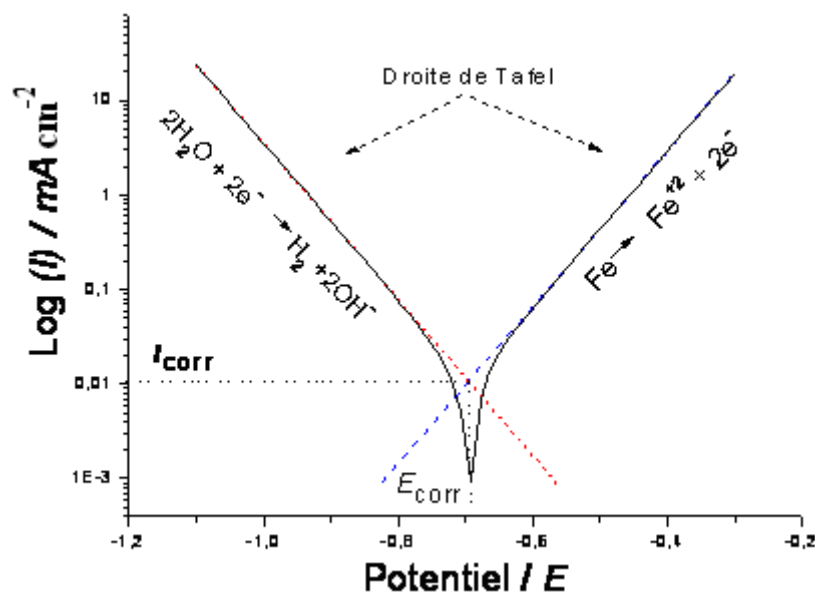


Fig. 2.1 : Réaction électrochimique de corrosion contrôlée par des cinétiques d'activation pure

#### 2.1.1.2.2 Cinétique de diffusion pure (transport de matière)

La diffusion est un déplacement d'espèces créée par un gradient de potentiel chimique (concentration). En absence de convection, en régime stationnaire, le flux de ces espèces vers, ou à partir de, l'interface est égal à son flux de diffusion (première loi de Fick): [76]

$$J_D = -D \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq 2.5})$$

Cette relation permet de décrire un flux de matière,  $J_D$ , en fonction des paramètres :

- $D$  : Coefficient de diffusion, caractéristique des interactions soluté-solvant ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),
- $S$  : Surface accessible à la diffusion ( $\text{cm}^2$ ),
- $\partial C / \partial x$  : Gradient de concentration en fonction de la distance, où «  $\partial$  » indique une dérivée partielle.

Ce phénomène est rencontré en solution aérée. En effet, dans un tel milieu, la vitesse de réaction cathodique est souvent limitée, tant que la polarisation cathodique n'est pas trop importante pour activer significativement la réduction de l'eau, par le transport d' $\text{O}_2$  dissous dans la solution vers la surface de l'électrode. Le courant de corrosion est alors, en régime stationnaire, directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans la solution :

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{lim}} = \frac{n \cdot F \cdot C_{\text{O}_2} \cdot D_{\text{O}_2}}{\delta \cdot 10^{-3}} \quad (\text{Eq 2.6})$$

Avec  $C_{O_2}$  : Concentration d'oxygène dissous dans la solution ( $\text{mol L}^{-1}$ )

- $D_{O_2}$  : Coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
- $\delta$  : Épaisseur de la couche de diffusion (cm)

Cette situation est schématiquement illustrée figure 2.2 où l'on a représenté les courbes courant-tension relatives aux deux demi-réactions électrochimiques d'oxydation du fer et de réduction de l'oxygène dissous

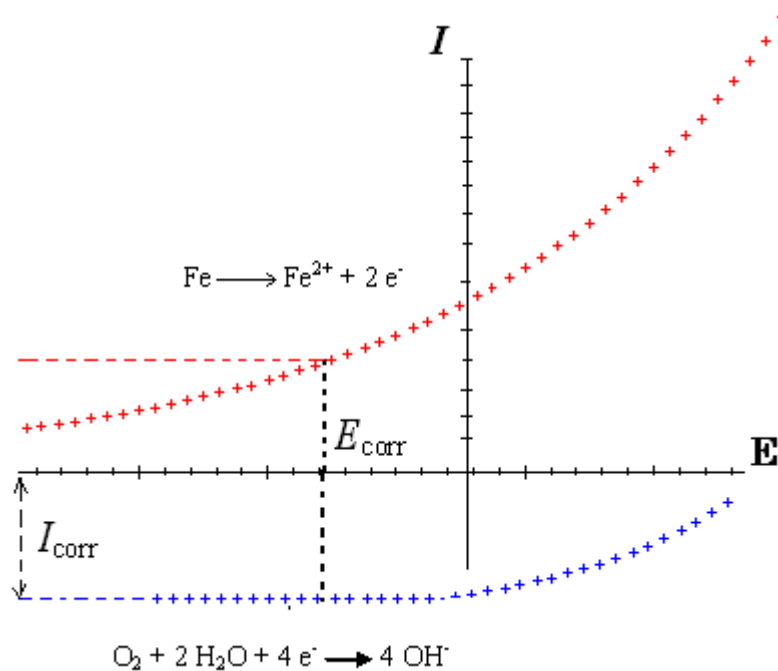


Fig. 2.2 : Réaction électrochimique de corrosion contrôlée par la cinétique de diffusion (diffusion de l'oxygène dissous)

### 2.1.1.2.3 Cinétique mixte en activation et diffusion

Dans le cas de d'un contrôle mixte, la densité de courant est régie par la loi de Levich-Koutecky :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\infty}} + \frac{1}{I_{\text{lim}}} \quad (\text{Eq 2.7})$$

- $I_{\infty}$  : Densité de courant limitée par le processus d'activation avec l'apport de l'espèce réagissante infiniment rapide.

Cette relation permet d'exprimer la densité de courant  $I$  en fonction du potentiel électrochimique, et donc de la surtension par rapport à la tension d'équilibre thermodynamique caractérisant le couple redox  $O_2/OH^-$ .

## **2.1.2 Méthodes électrochimiques transitoires**

Nous nous limiterons ici à la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et à l'analyse des harmoniques supérieures. Notons dès maintenant que la SIE est l'analyse de l'harmonique fondamentale. La voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie, sont d'autres techniques électrochimiques transitoires, que nous n'avons pas employées dans la présente étude, donc elles ne seront pas présentées dans ce mémoire.

### **2.1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les systèmes électrochimiques sont en général non linéaires et pas toujours stationnaires. On ne peut donc mesurer leur fonction de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement considéré stationnaire pendant la durée des mesures. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

On peut superposer une perturbation sinusoïdale à un potentiel anodique ou cathodique continu ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel, dans ce dernier cas, on utilise une régulation galvanostatique.

Parmi les différentes méthodes transitoires, la méthode d'impédance est la plus utilisée en corrosion. On l'applique, entre autres à la mesure de la vitesse de corrosion uniforme, à l'étude de mécanismes réactionnels et à la caractérisation des couches superficielles.

Comparée à la méthode stationnaire (courbe de polarisation), la spectroscopie d'impédance présente l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, formation du film superficiel, transport de matière...)



### 2.1.2.1.1 Principe de la technique [77-80]

Des circuits où le courant est proportionnel au potentiel s'appellent **circuits linéaires**, le rapport du potentiel sur le courant en état stationnaire étant la **résistance**. La résistance ne dépend pas de la fréquence, et le courant et le potentiel sont en phase. Cependant, en pratique sur les systèmes électrochimiques réels, le rapport du potentiel sur le courant dépend, en général, de la fréquence. De plus, entre les deux signaux, il apparaît une différence de phase. L'impédance est représentée souvent par un symbole  $Z$  et définie par deux composantes, le module (rapport de deux amplitudes) et l'argument (la différence de phase ou déphasage).

Le principe est de superposer un potentiel sinusoïdal de faible amplitude ( $\Delta E$ ) au potentiel du fonctionnement du système stationnaire ( $E, I$ ) et de collecter la réponse en courant du système électrochimique. On peut exprimer un potentiel sinusoïdal sous la forme :

$$E(t) = E + \Delta E \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{Eq 2.8})$$

Où  $\omega$  désigne la pulsation, qui est liée à la fréquence par la relation  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ .

La réponse du système en densité de courant est de la même pulsation  $\omega$  et de la forme :

$$I(t) = I + \Delta I \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi) \quad (\text{Eq 2.9})$$

- $\varphi$ : déphasage entre les signaux de potentiel et de courant

Si nous traçons le signal sinusoïdal appliqué sur l'abscisse et la réponse sinusoïdale sur l'ordonnée, une ellipse de Lissajous est tracée comme l'illustre la figure (2.3).

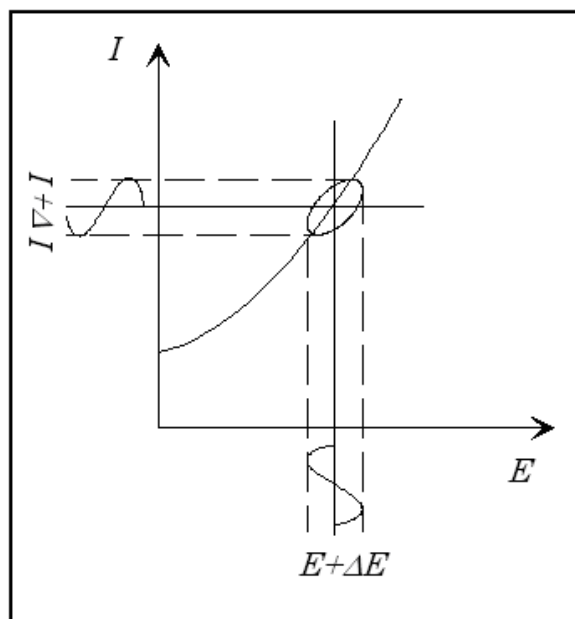


Fig. 2.3 : Principe de détermination de l'impédance électrochimique (ellipse de Lissajous)

### 2.1.2.1.2 Expression en nombre complexe de l'impédance

Une expression analogue à la loi d'Ohm nous permet de représenter les (Eq 2.8) et (Eq 2.9) par :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \cdot \cos(\omega \cdot t) = \text{Re}\{|\Delta E| \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t)\}$$

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi) = \text{Re}\{|\Delta I| \cdot \exp(j \cdot (\omega \cdot t + \varphi))\} = \text{Re}\{\Delta I^* \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t)\}$$

Avec  $\Delta I^* = |\Delta I| \cdot \exp(j \cdot \varphi)$

- où Re représente par définition la composante réelle d'un nombre complexe

Par définition, l'impédance du système s'exprime par :

$$Z = \frac{|\Delta E|}{\Delta I^*} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = |Z|(\cos(\varphi) - j \cdot \sin(\varphi)) \quad (\text{Eq 2.10})$$

Avec  $|Z| = \frac{|E|}{|I|}$

- où Im représente la composante imaginaire d'un nombre complexe.

L'impédance Z peut donc être représentée par le module  $|Z|$  et l'argument  $\varphi$ . Dans le plan complexe, l'impédance Z représente donc un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\varphi$ .

On peut aussi représenter Z comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

Le théorème de Pythagore permet de calculer le module :

$$|Z| = [(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2]^{0.5} \quad (\text{Eq 2.11})$$

L'angle de déphasage vaut :

$$\varphi = \text{atan}\left[\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right] \quad (\text{Eq 2.12})$$

L'impédance Z est tracée par une courbe paramétrique en fréquence dans le plan complexe de Nyquist par convention en électrochimie (-Im(Z) en fonction de Re(Z)).

Il est important de signaler également que le plan de Nyquist doit être tracé orthonormées. Ainsi dans un tel diagramme, l'impédance de diffusion présente, par exemple, une pente de  $45^\circ$  et le circuit résistance et capacité en parallèle correspond à un demi-cercle.

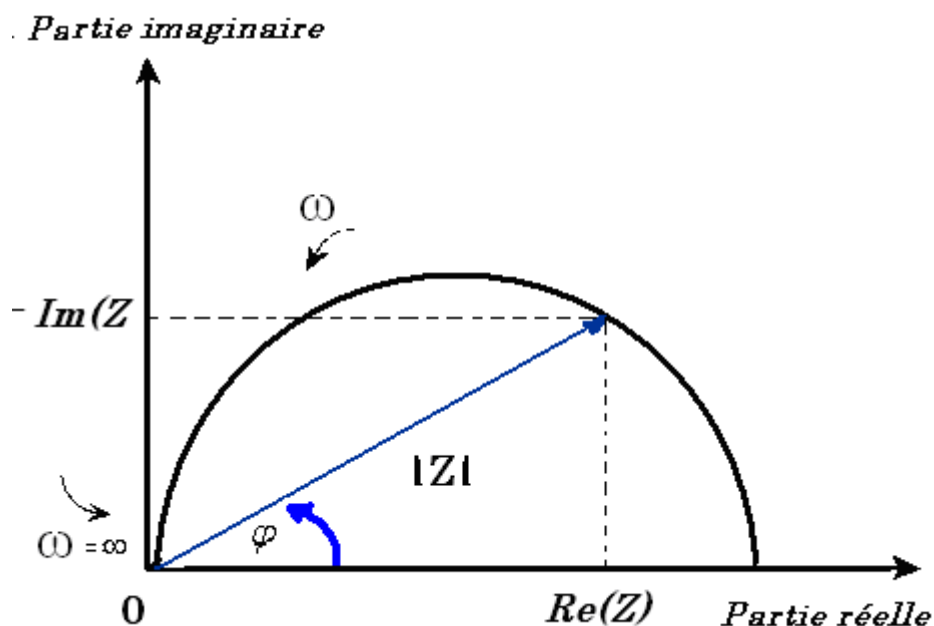


Fig. 2.4 : Représentation du vecteur  $Z$  dans le plan complexe

Une autre représentation de l'impédance est de tracer le logarithme du module et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence  $f$ . Cette représentation est appelée le diagramme de Bode. Les deux représentations sont équivalentes et contiennent les mêmes informations à condition que le paramètre fréquence soit clairement indiqué dans le plan de Nyquist.

### 2.1.2.2 Analyse d'harmoniques supérieures

L'analyse harmonique quantifie l'écart par rapport à la linéarité suite à la perturbation d'un système.

#### 2.1.2.2.1 Définition des grandeurs harmoniques

Si un système est soumis au potentiel stationnaire  $E_{DC}$ , et si l'on superpose une modulation sinusoïdale  $U_{AC}$  ;

$$U(t) = U_{DC} + U_{AC} \quad \text{Eq (2.13)}$$

$$\text{Où } U_{AC} = \Delta U_{AC} \sin(\omega \cdot t)$$

La perturbation de forme sinusoïdale pure du potentiel  $U(t)$  induit une réponse en courant  $I(t)$  avec un signal alternatif  $I_{AC}$  autour du courant stationnaire  $I_{DC}$  :

$$I(t) = I_{DC} + |\Delta I_1| \sin(\omega \cdot t + \varphi_1) + |\Delta I_2| \sin(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi_2) + |\Delta I_3| \sin(3 \cdot \omega \cdot t + \varphi_3) + \dots + |\Delta I_n| \sin(n \cdot \omega \cdot t + \varphi_n) \quad \text{Eq (2.14)}$$

- $I_{DC}$  correspond au point stationnaire ( $E, I$ ) où l'analyse harmonique est effectuée. Dans notre étude, il représente le courant sous la protection cathodique.
- $|\Delta I_1| \sin(\omega \cdot t + \varphi_1)$  correspond à l'harmonique fondamental du courant alternatif. Il définit la part de la réponse linéaire du système, donc détermine l'impédance du système  $Z$ .
- $|\Delta I_2| \sin(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi_2)$  est le deuxième harmonique.
- $|\Delta I_n| \sin(n \cdot \omega \cdot t + \varphi_n)$  est l'harmonique d'ordre  $n$ .

Si l'amplitude du signal de perturbation  $U_{AC}$  est suffisamment petite, les harmoniques supérieurs ( $n \geq 2$ ) dans la réponse  $I(t)$  sont négligeables ; la réponse est alors linéaire. La mesure de l'impédance repose uniquement sur l'étude du premier harmonique du courant alternatif, alors  $Z(\omega) = \Delta U(\omega) / \Delta I_1(\omega)$ .

### 2.1.3 Acquisition simultanée de $E$ et $I$

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, selon Büechler *et al* [29-30], la « Corrosion AC », peut s'expliquer par le passage périodique de l'interface dans le domaine anodique, domaine dans lequel le courant faradique, momentanément positif, peut alimenter un processus de corrosion de l'acier. Le processus de corrosion peut en effet être considéré comme évoluant dans le même sens que la densité de courant faradique ( $I_F$ ), et non avec la densité de courant global ( $I(t)$ ). Or, la densité de courant global  $I(t)$  dû à une perturbation de potentiel ( $U(t)$ ) peut être considérée comme déterminée par trois facteurs :

- Résistance d'électrolyte qui induit la chute ohmique :  $R_E \cdot I(t)$
- Densité de courant de conduction traversant la capacité de l'interface (double couche  $C_{DL}$ ) :  $I_{DL}$
- Densité de courant faradique  $I_F$

On peut déterminer ces facteurs par les équations suivantes :

$$U(t) = E(t) + R_E \cdot I(t) \quad \text{Eq (2.15)}$$

- $U(t)$  : Potentiel global entre les électrodes de travail et de référence,
- $E(t)$  : Potentiel effectif à l'interface électrode / électrolyte.

$$I_{DL} = C_{DL} \cdot \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{Eq (2.16)}$$

$$I(t) = I_{DL}(t) + I_F(t)$$

Si l'on connaît  $C_{DL}$ ,  $R_E$ ,  $U(t)$  et  $I(t)$ , nous pouvons évaluer  $I_F(t)$ . Par la suite la quantité d'électricité faradique impliquée dans une demi-période anodique sera déduite, ce qui peut être considéré comme un indice sur l'importance de la corrosion induite par le courant alternatif.

Pour ce but, nous avons conçu et développé au laboratoire un dispositif expérimental spécial pour l'acquisition simultanée du potentiel et du courant. Ce système utilise une carte d'acquisition analogique – numérique. Par le logiciel écrit sous LabView, nous définissons le potentiel continu de PC ( $U_{PC}$ ) et la perturbation sinusoïdale  $U_{AC}$  à une fréquence  $f$ . Ces signaux,  $U_{PC} + U_{AC}$ , générés par la carte analogique – numérique sont envoyés au potentiostat. Le dispositif ainsi conçu effectue des acquisitions synchrones de potentiel et de courant à une cadence de 50  $\mu$ s.

$R_E$  est déterminée par le même dispositif, mais à la fréquence de 1 kHz, où l'impédance du système est égale à la résistance de l'électrolyte, et  $C_{DL}$  par mesure d'impédance électrochimique. Il est important de signaler que la valeur de  $R_E$  doit être déterminée juste après chaque expérience car, dans un milieu dilué comme dans la présente étude, la dissolution du fer modifie, de façon significative, la conductivité du milieu électrolytique.

## 2.1.4 Caractérisations spectroscopique et morphologique

Les méthodes électrochimiques fournissent des informations précieuses sur la cinétique électrochimique. Cependant la caractérisation des espèces impliquées dans les réactions inter-faciales elles-mêmes ne peut être obtenue par ces techniques. En revanche, les méthodes spectroscopiques d'analyse de surface permettent souvent d'identifier des produits de corrosion à la surface d'électrode. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé l'analyse par la spectroscopie Raman. La morphologie de l'électrode est observée soit par la caméra CCD couplé à la spectroscopie Raman, soit par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous allons présenter quelques notions de base de ces techniques.

### 2.1.4.1 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman a été choisie car elle permet d'identifier l'espèce chimique recouvrant la surface de l'électrode pour une épaisseur inférieure au  $\mu$ m en analyse *in situ*. Le rayonnement électromagnétique utilisé peut se situer dans le spectre du visible et permet de travailler dans des cellules en verre (borosilicates) ainsi que dans la plupart des solutions

aqueuses. L'eau, qui est utilisée comme solvant, présente un effet Raman faible et ne vient donc pas compliquer la tâche d'analyse spectroscopique contrairement au cas des techniques travaillant dans le domaine du rayonnement infrarouge, une autre source de lumière largement utilisée pour l'identification chimique de produits. La possibilité de pouvoir travailler *in situ* s'est avérée indispensable dans la présente étude. Il est également intéressant, dans notre étude, de signaler la finesse du faisceau laser utilisé ; il peut descendre jusqu'à environ  $1\ \mu\text{m}^2$ . Ainsi, des produits formés autour de la piqure peuvent être identifiés.

#### 2.1.4.1.1 Principe de la technique [81-85]

La diffusion Raman repose sur l'effet produit par l'excitation monochromatique d'un composé lorsqu'elle est appliquée à une fréquence supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires ( $\nu_0$ ). Une partie des photons diffusés de manière inélastique comporte une fréquence différente de celle de la radiation incidente.

Lorsque les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents  $h \cdot \nu_0$  ( $h$  : constante de Planck =  $6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s), la diffusion correspond à l'effet Rayleigh. Sinon, la diffusion caractérise l'effet Raman Stokes ou l'effet Raman anti-Stokes selon que la fréquence des photons diffusés est respectivement inférieure ( $\nu_{rs} = \nu_0 + \nu_v$ ) ou supérieure à la fréquence du rayonnement incident ( $\nu_{ras} = \nu_0 - \nu_v$ ), où la fréquence  $\nu_v$  correspond aux transitions entre différents niveaux vibrationnels ( $E_0, E_1, E_2$ ) (voir la figure (2.5)).

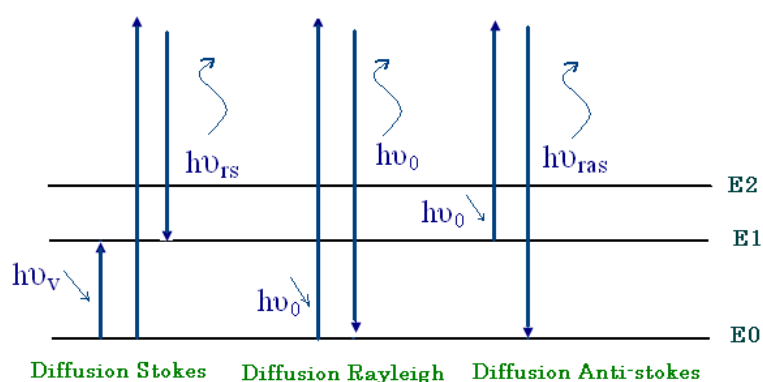


Fig. 2.5 : Processus conduisant à l'apparition de raies Stokes et anti-Stokes

Un spectre Raman est constitué de l'intensité de lumière diffusée en fonction du déplacement de fréquence (ou son corollaire le nombre d'ondes). L'identification des produits se fait par comparaison avec des spectres étalons comme des produits de référence.

#### **2.1.4.1.2 Description de l'appareillage**

Le spectroscope Raman (Labram, Jobin-Yvon) est équipé de deux objectifs :  $\times 50$  pour des mesures *in situ* et  $\times 100$  pour *ex situ*. La source laser est un He-Ne en raie rouge à 632,8 nm (Spectra-Physics). L'optique utilisée permet une illumination d'une zone d'environ  $1\ \mu\text{m}^2$ . La puissance du faisceau laser est comprise entre 1 et 0,01 mW. Nous avons été particulièrement vigilants sur cette puissance lumineuse. En effet, l'échauffement local de la surface du matériau peut provoquer un changement de phase sous la radiation laser. Par exemple, un laser d'une puissance de 1 mW focalisé sur une surface de diamètre  $1\ \mu\text{m}^2$  induit une irradiation de  $10^5\ \text{W cm}^{-2}$ .

L'acquisition et l'exploitation des spectres sont effectuées avec le logiciel Labspec, la résolution spectrale en termes de nombre d'ondes est d'environ  $3\ \text{cm}^{-1}$ .

#### **2.1.4.2 Microscope électronique à balayage [86]**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces, elle offre un grandissement élevé jusqu'à 300 fois supérieur celui d'un microscope optique classique. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un faisceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 keV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

Nous avons utilisé un MEB LEICA (modèle S440) avec filament de tungstène.

## 2.2 Conditions expérimentales

Nous allons présenter successivement les différentes électrodes utilisées : électrodes de travail, contre électrode et électrode de référence.

### 2.2.1 Matériaux utilisés et protocoles de préparation

Les échantillons d'acier utilisés pour cette étude proviennent d'une tôle d'acier X70 de 11.9 mm d'épaisseur, fournie par Gaz de France. Le tableau 2.1 présente sa composition chimique globale selon les spécifications Gaz de France (G.D.F. 521-20 et G.D.F. 521-40).

Tableau 2.1 : Composition chimique globale de l'acier X70 (%-massique)

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	N	Fe
0,04-0,18	0,5	0,7-1,6	<0,035	<0,03	<0,1	0,02-0.06	<0,015	Le reste

#### 2.2.1.1 Electrodes

Les trois types d'électrodes utilisées sont :

##### 2.2.1.1.1 Electrode de travail

L'électrode de travail est un disque. La surface d'électrode est de  $1 \text{ cm}^2$  ( $\varnothing 11,3$ ), elle est en position horizontale, face active orientée vers le bas dans toutes les expériences décrites dans ce mémoire. L'électrode, dans notre étude est fixe. (Fig. 2.6)

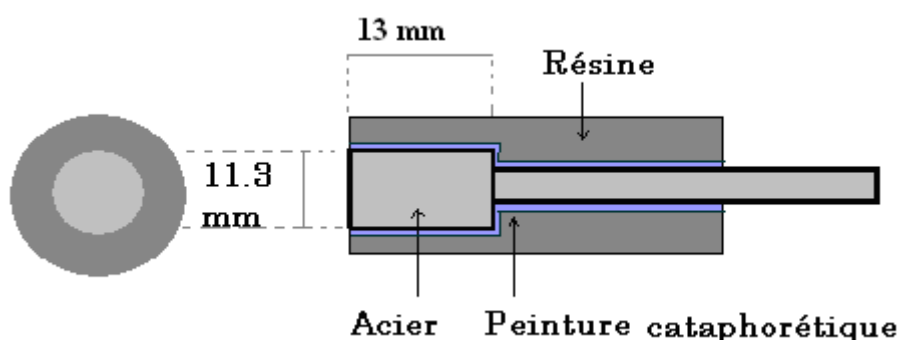


Fig. 2.6 : Schéma de l'électrode de travail

Les électrodes ont été réalisées au laboratoire avec les étapes suivantes :

1. A partir de la tôle d'acier présentée ci-dessus, un cylindre de diamètre  $\varnothing 11,3$  mm et d'une hauteur d'environ 10 mm est découpé. Une tige en acier inoxydable de  $\varnothing 5$  mm et d'environ 60 mm de long est fixée sur ce disque.



2. La partie latérale du disque et la tige solidaire sont ensuite recouvertes d'une couche de peinture cataphorétique (PGG W742 + p962). Cette peinture permet d'éviter une infiltration de l'électrolyte dans la partie latérale du cylindre.
3. L'ensemble ainsi traité est enrobé dans une résine époxy (Buehler, Epoxycur). Le diamètre global de l'électrode avec la résine est de 18 mm. Seule la section droite du cylindre est en contact avec l'électrolyte pour former une électrode à disque.

L'électrode ainsi préparée est polie avant chaque expérience à l'aide des papiers émeri (carbure de silicium) de grade (320, 600, 1200 puis 4000) sous un courant d'eau.

Par la suite, l'électrode subit le traitement suivant:

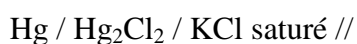
1. Placée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,01 M pour 30 minutes,
2. Transférée dans l'éthanol après un rinçage rapide avec l'eau permutée,
3. Rincée à l'eau permutée et séchée avec un jet d'argon.

#### **2.2.1.1.2 Contre électrode**

Pour la contre-électrode nous avons utilisé un fil de platine ( $\varnothing$  0,5 mm – environ 250 mm de long) qui entoure la paroi interne de cellule pour les expériences en solution.

#### **2.2.1.1.3 Electrode de référence**

Nous avons choisi comme référence une électrode au calomel saturé (ECS).



Rappelons que sur le terrain et en particulier pour la PC, on emploie plus couramment l'électrode de référence Cuivre. Sulfate de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ) saturé. Cette électrode est plus facile à construire et plus robuste bien que son potentiel soit moins reproductible que celui de l'ECS. Le potentiel de l'électrode au calomel et celui du cuivre / sulfate par rapport à hydrogène notée ENH sont :

- Electrode au calomel saturé :  $E = 0,241 \text{ V}_{\text{ENH}}$
- Electrode Cu /  $\text{CuSO}_4$  saturé:  $E = 0,316 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$$\text{Alors : } E_{\text{ECS}} = E_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4} - 75 \text{ mV.}$$

#### **2.2.1.2 Solutions électrolytiques**

Nous avons montré dans le chapitre 1 que la corrosion AC se produit par le courant échangé entre le sol (électrolyte) et le métal. Ce courant de la corrosion AC dépend de plusieurs

facteurs, notamment la résistivité et la composition chimique de l'eau du sol. Toutes les solutions (sauf l'eau d'Evian) utilisées ne contiennent pas d'éléments conduisant à la formation de dépôt calco-magnésien.

Nous avons utilisé plusieurs solutions (non agitée exposée à l'atmosphère ambiante) qui représentent les eaux naturelles souterraines.

#### 2.2.1.2.1 L'eau d'Evian sans purge d'O<sub>2</sub>

Cette eau est représentative des eaux moyennement minéralisées. Sa composition est invariable dans le temps (comme toutes les eaux minérales) et facile à acquérir.

Tableau 2.2 : Composition chimique de l'eau d'Evian

Elément	mg L <sup>-1</sup>	Elément	mg L <sup>-1</sup>
Calcium	78	Bicarbonates	57
Magnésium	24	Sulfates	10
Sodium	5	Chlorures	4.5
Potassium	1	Nitrates	3,8
Silice	13,5	pH	7,4

#### 2.2.1.2.2 Solution T

Cette eau a été utilisée pour simuler une eau de rivière fortement minéralisée [87].

Tableau 2.3 : Composition chimique de la solution T

NaCl (g L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g L <sup>-1</sup> )	NaHCO <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )
1,3	0,27	0,63

#### 2.2.1.2.3 NaCl 0,2 g L<sup>-1</sup>

Cette eau représente de l'eau faiblement minéralisée. Le tableau 2.4 regroupe quelques propriétés des trois principales solutions ainsi que la solution alcaline utilisée:

Tableau 2.4 : la conductivité, la résistivité et pH de chaque solution :

Solution	0.2g.L <sup>-1</sup> NaCl	Eau d'Evian	Solution T	0.1 M NaOH
Conductivité / $\mu\text{S cm}^{-1}$	425	685	3430	2500
Résistivité / $\text{k}\Omega \text{ cm}$	2,34	1,46	0,29	0,4
pH	5,7	7,4	8,08	13

#### 2.2.1.2.4 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ de différentes concentrations

Nous avons préparé une série de solutions de sulfate de sodium de concentrations différentes pour évaluer l'effet de la conductivité sur la courbe de polarisation en présence de signal AC.

#### 2.2.1.2.5 0.1 M NaOH, et 0.1 M NaOH+ 0.5 NaCl

Nous avons indiqué dans le chapitre 1 que la pratique montre que la protection cathodique provoque une augmentation de la valeur du pH au voisinage immédiat de la surface du métal. L'alcalinisation du milieu sera plus difficile dans une expérience en solution que dans une expérience où l'électrode est enterrée dans le sol, du fait qu'en solution aqueuse les transferts de masse (et donc en particulier des ions  $\text{OH}^-$ ) sont facilités par des effets de diffusion plus importants et par des effets de convection qui n'existent pas en milieu sol. Nous avons simulé cette alcalinisation par l'ajout de NaOH dans la solution, notamment pour les expériences sur l'identification de produits de corrosion par microscopie Raman.

#### 2.2.1.2.6 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + KCl de différente concentration

Nous avons préparé ces solutions pour évaluer l'effet de la résistance d'électrolyte sur l'évaluation du courant faradique par la méthode d'acquisition simultanée du courant et du potentiel.

#### 2.2.1.2.7 $\text{NaNO}_3$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Nous avons préparé ces solutions pour évaluer l'effet des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  sur la courbe de polarisation pour deux solutions ayant la même conductivité et le même pH en présence de la même excitation de potentiel  $\Delta U_{\text{AC}}$ .

### 2.2.1.3 Cellule de mesure

Nous utilisons trois types de cellule électrochimique. La première cellule est classique pour les mesures électrochimiques (Voltammétrie, Impédance électrochimique, Courbe ( $I$ ,  $E$ ) et Raman *ex situ*). La deuxième cellule est conçue spécialement pour analyser *in situ* les produits de corrosion au micro-spectromètre Raman (cellule spectro-électrochimique).

#### 2.2.1.3.1 Cellule électrochimique classique

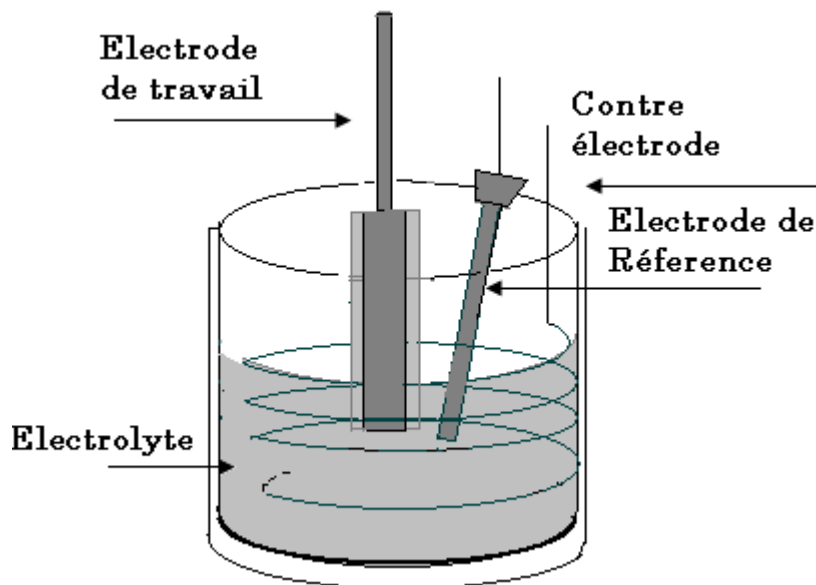


Fig. (2.7) : Schéma de la cellule électrochimique classique

Nous avons utilisé la cellule classique à trois électrodes pour les mesures électrochimiques lorsque l'électrode de travail est directement en contact avec l'électrolyte (mesures plein bain). Ces mesures concernent notamment les mesures d'impédance, les relevés du spectre d'harmoniques supérieures, les tracés de courbe de polarisation en présence du signal AC, aux acquisitions simultanées des  $I(t)$  et  $U(t)$ , ainsi que les préparations d'échantillons pour la spectroscopie Raman *ex situ*. Un couvercle permet le positionnement précis des électrodes, son volume important (500 mL) permet d'éviter les variations de concentration trop importantes dans le temps, dues au processus de corrosion. La cellule est représentée sur la figure 2.7.

#### 2.2.1.3.2 Cellule spectro-électrochimique [88]

La cellule électrochimique spécialement adaptée à la mesure de la spectroscopie Raman (spectro-électrochimique) est placée sous le microscope du spectromètre Raman. Elle permet de :

- faire des expériences dans des conditions désaérées,
- procéder à l'analyse Raman *in situ* des produits de corrosion.

La cellule électrochimique est scindée en deux parties (Fig. 2.8) : la première partie contient l'électrode de travail et la contre électrode. Le volume d'électrolyte dans cette partie est d'environ 100 mL. La deuxième partie, de grand volume (environ 200 mL), comporte l'électrode de référence avec le système de bullage du gaz d'azote pour purger l'oxygène dissous dans la solution. Une fenêtre en verre sur la première partie de la cellule permet la traversée du faisceau laser pour mesure de la spectroscopie Raman, et également l'isolement de l'électrolyte par rapport à l'air ambiant. On assure la circulation de solution entre les deux parties par une pompe péristaltique.

Avant de commencer toute expérience, le bullage de gaz dans la deuxième partie de la cellule est effectué pendant quelques heures pour assurer la purge de l'oxygène dissous.

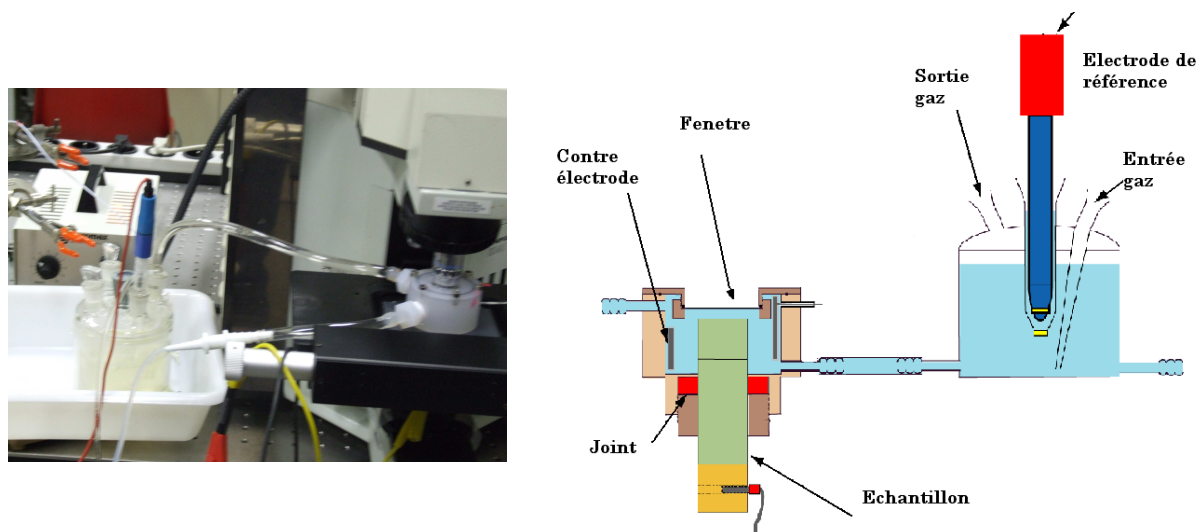


Fig. (2.8) : Schéma de la cellule spectro-électrochimique

## 2.2.2 Dispositifs expérimentaux

Dans notre travail, nous avons utilisé deux montages expérimentaux pour la régulation de l'interface électrochimique (en mode de potentiel contrôlé à l'aide d'un potentiostat ou en mode de courant contrôlé à l'aide d'un galvanostat) et pour les acquisitions des données.

- Le premier montage pour les mesures des courbes de polarisation en présence de signal AC (Vitesse de balayage,  $v = 17 \text{ mV s}^{-1}$ ), de l'impédance électrochimique, et des réponses en harmoniques supérieures.

- Le second montage pour des mesures d'acquisition simultanée du potentiel et du courant pendant la perturbation AC.

### **2.2.2.1 Montage pour les mesures stationnaires (courbes de polarisation), les mesures d'impédances électrochimiques et les analyses des harmoniques**

Les mesures d'impédance, des harmoniques, de la courbe de polarisation en présence d'excitation AC sont effectuées en utilisant le montage classique comme illustre la figure (2.9). Il comporte :

- La cellule électrochimique classique à trois électrodes (Fig. 2.7).
- Le potentiostat-galvanostat (Solartron SI 1287) pour polariser l'électrode de travail sous régulation de potentiel ou de courant.
- L'analyseur de fonction de transfert (AFT), (Solartron SI 1250) composé d'un générateur qui envoie une perturbation sinusoïdale au potentiostat et d'un corrélateur qui calcule la fonction de transfert  $\Delta E/\Delta I$ . Cet analyseur permet également les mesures harmoniques jusqu'à l'ordre 16.
- Un filtre analogique passe-bas et double voies (KEMO VBF 8) pour diminuer les bruits générés par l'interface et également par la chaîne de mesure.
- Un oscilloscope qui permet de contrôler visuellement les deux signaux.
- Un micro-ordinateur qui permet la gestion et l'exploitation de l'expérience avec un logiciel FraCom développé au laboratoire LISE. Ce logiciel gère la mesure d'impédance et également les mesures des harmoniques supérieures. A notre connaissance, c'est le seul logiciel disponible qui gère les mesures d'harmoniques supérieures.

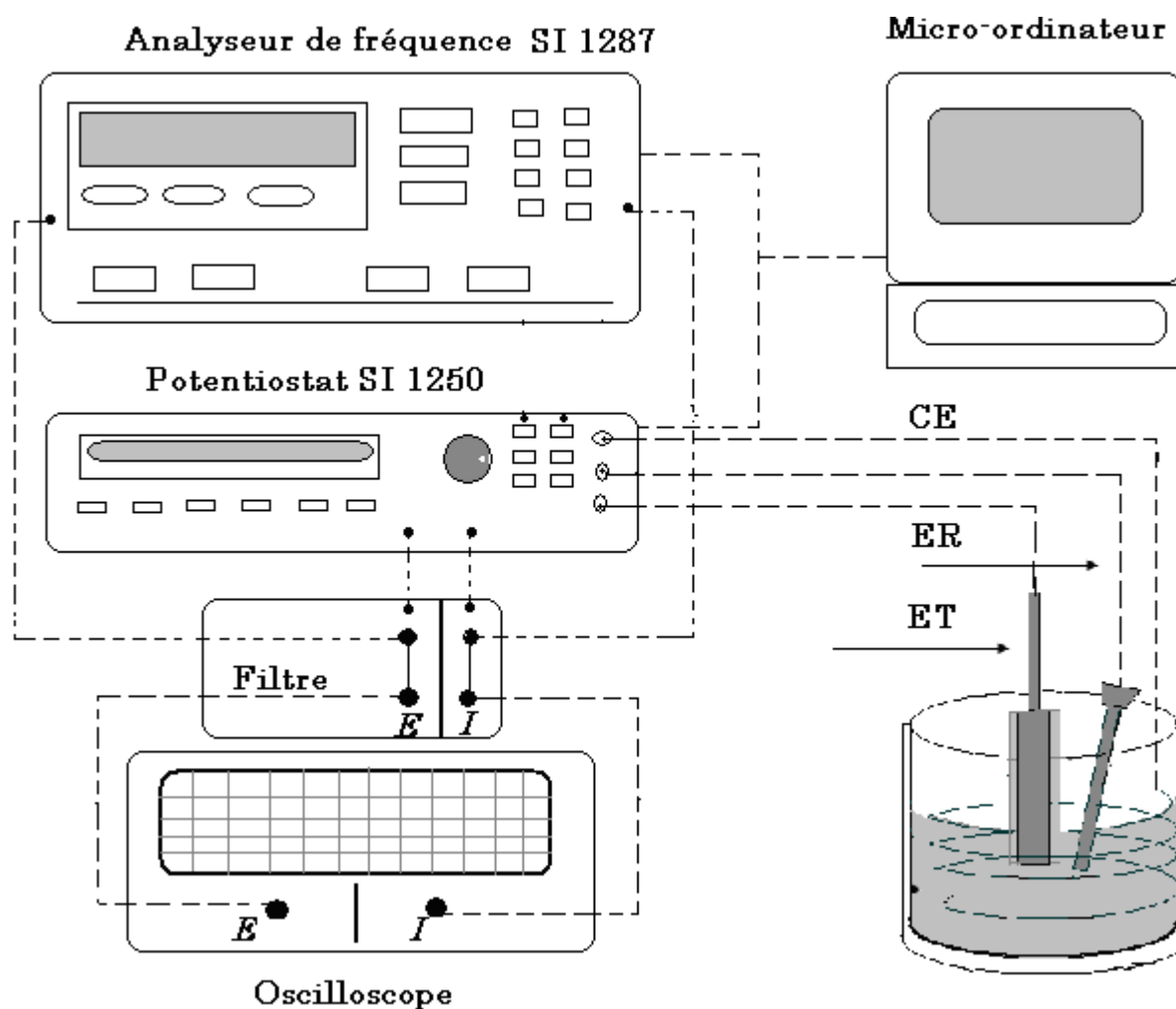


Fig. (2.9) : Montage expérimental utilisé pour mesures d'impédance, d'harmoniques et courbe ( $I$ ,  $E$ )

Ce montage est utilisé aussi pour les mesures de spectrométrie Raman mais avec une cellule spécifique dans laquelle l'électrode de travail est orientée vers le haut pour mesurer les spectres de Raman.

#### 2.2.2.2 Acquisition simultanée de $U$ et $I$

Le dispositif expérimental utilisé (représenté sur la figure 2.10) a été développé au laboratoire, il est basé sur l'acquisition simultanée du potentiel et du courant, il comporte :

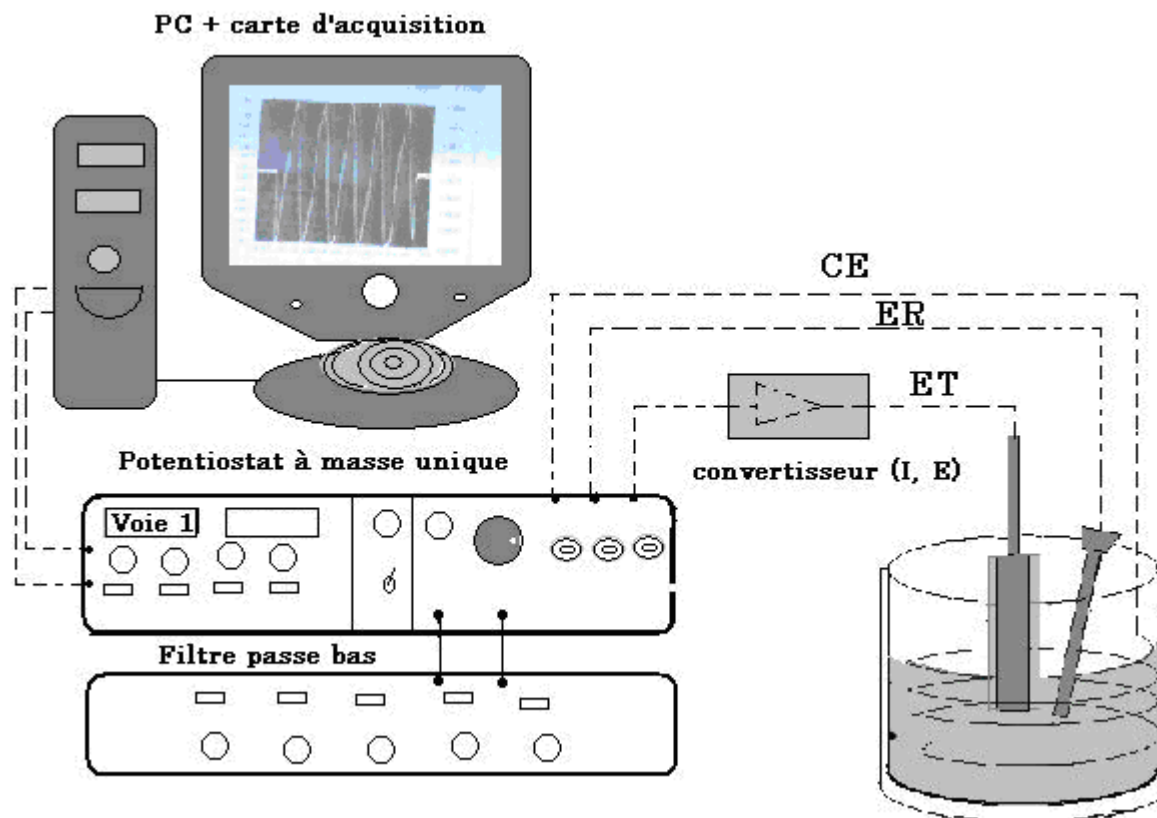
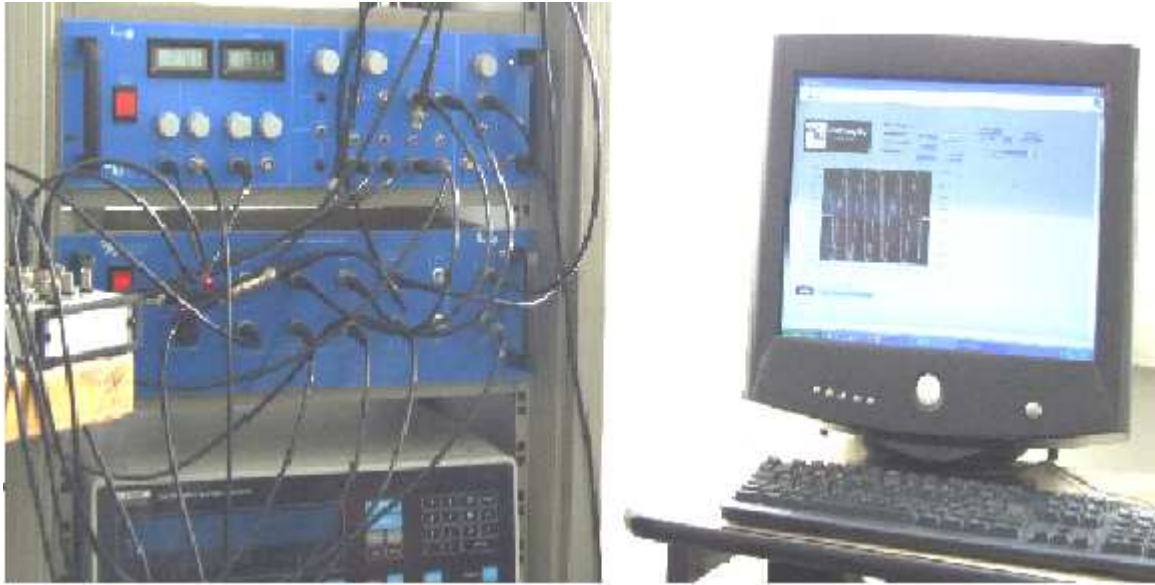


Fig. (2.10) : Représentation schématique d'un Montage expérimentale utilisé pour l'acquisition simultanée de courant et tension

- Un potentiostat: Ce potentiostat a été développé dans le laboratoire LISE- UPR 15 et se compose de :
  - 3 sorties pour les électrodes de la cellule électrochimique
  - 1 sortie de mesure pour le potentiel, le convertisseur courant / tension est directement placé dans le circuit de l'électrode de travail.
- Une carte d'acquisition 16 bits NI (National Instrument), à 8 voies différentielles permet une mesure synchrone avec une cadence d'acquisition de  $\Delta t = 50 \mu s$ .
- Un filtre passe-bas fabriqué au laboratoire d'ordre 8 (48 dB par octave) avec différentes fréquences de coupure.
- Un programme d'acquisition : le logiciel informatique a été développé au laboratoire sous l'environnement Labview®. Celui a subi un certain nombre de modifications selon nos besoins.

La figure (2.11) montre une photo du montage expérimental :





*Fig. (2.11) : photo du montage expérimental d'acquisition simultanée de courant et tension*

Les analyses avec ce dispositif ont été réalisées dans des conditions opératoires suivantes: température ambiante, solution non agitée exposée à l'atmosphère ambiante, temps d'essai au bout duquel on fait l'enregistrement d'environ 1 heure.

## **CHAPITRE 3**

# **MODELISATION DE LA CORROSION AC**



### 3.1 Introduction

Nous avons décrit dans le chapitre 2, deux méthodes expérimentales pour appréhender de façon quantitative la corrosion AC, qui cherchent respectivement à mettre en évidence:

- l'apparition d'une composante continue due à la non-linéarité des caractéristiques courant - potentiel (redressement faradique)
- le passage périodique de l'interface dans le domaine anodique.

La première approche peut être étudiée par la mesure du courant moyen en présence de signal AC, ainsi que par le tracé des courbes de polarisation et par l'analyse des harmoniques.

La deuxième démarche consiste à l'acquisition simultanée de signaux de courant et de potentiel alternatifs, par exemple à 50 Hz. Après quelques étapes de traitement des signaux, nous pouvons évaluer le courant faradique positif, celui-ci pouvant être considéré comme un indicateur de la corrosion induite par le courant alternatif.

Aussi, nous pouvons aborder le processus de corrosion AC par l'étude :

- du régime DC (état stationnaire), pour expliquer le redressement faradique,
- de la réponse temporaire (état transitoire), pour évaluer l'évolution des deux courants (faradique et capacitif) avec le temps, et enfin, déterminer la quantité d'électricité impliquée dans le processus anodique faradique, autre indicateur a priori intéressant de l'importance de la corrosion du métal.

Avant d'aborder l'étude de la corrosion AC par de telles méthodes expérimentales, il nous paraît judicieux de décrire la corrosion AC par une formulation mathématique. Ainsi, nous pouvons mieux mettre en correspondance les implications des deux approches, difficilement accessibles par les seules démarches expérimentales.

La description mathématique de la corrosion AC consiste à représenter par des équations la relation « courant – potentiel » sous une perturbation alternative. Cette méthode permettra d'évaluer les courants faradique et capacitif mis en jeu à l'interface de l'acier du pipeline avec le sol, sous perturbation AC, d'étudier l'effet des différents paramètres sur la corrosion AC tels que l'amplitude de perturbation alternative, la résistance d'électrolyte, la capacité de double couche, les coefficients de Tafel, etc....

Après avoir décrit brièvement la non-linéarité de la relation courant - potentiel, nous présenterons la modélisation mathématique de la corrosion AC pour les deux états

(stationnaire et transitoire). Nous commençons par l'analyse harmonique : le régime dynamique et le redressement faradique.

## 3.2 Non-linéarité et harmoniques supérieurs

La relation courant – potentiel des systèmes électrochimiques est en général non-linéaire [89-90]. Ainsi une perturbation alternative de potentiel de grande amplitude entraîne une réponse en courant non linéaire dite « déformée ». Cette déformation peut être représentée de façon quantitative à partir de l'analyse de la réponse en courant à une perturbation de potentiel. Cette réponse en courant comporte, en plus de sa composante fondamentale (réponse à la même fréquence que le signal de perturbation), des composantes harmoniques supérieures.

### 3.2.1 System linéaire et non-linéaire

Les centrales électriques génèrent des tensions parfaitement sinusoïdales, les courants harmoniques sont dus à la présence d'une charge électrique non linéaire dans un réseau électrique [91]. Un système est dit linéaire lorsque l'amplitude de la réponse est proportionnelle à celle de la perturbation. Le courant qu'elle consomme est alors également sinusoïdal lorsque la tension est sinusoïdale. L'impédance est, par définition la réponse linéaire du système à une perturbation alternative, c'est-à-dire la fonction de transfert permettant de passer de la perturbation de potentiel à la réponse en courant. Elle ne dépend donc pas de l'amplitude de perturbation. La figure (3.1) donne un exemple pour la réponse linéaire du système.

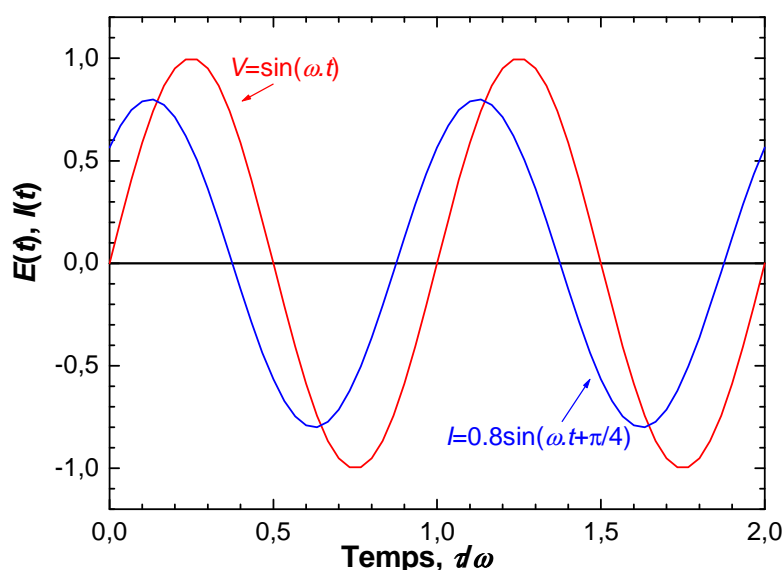


Figure (3.1) : Système linéaire (potentiel et courant sont sinusoïdaux)

En revanche, un système est dit non-linéaire lorsque la réponse en amplitude du système n'est plus proportionnelle à la perturbation. Le courant est alors non sinusoïdal lorsque la tension est sinusoïdale, la figure (3.2) représente un exemple d'un système non-linéaire (la réponse du courant est représentée ici par la somme de trois harmoniques). La déformation de la forme d'onde est caractérisée par l'apparition de signaux harmoniques de différentes amplitudes.

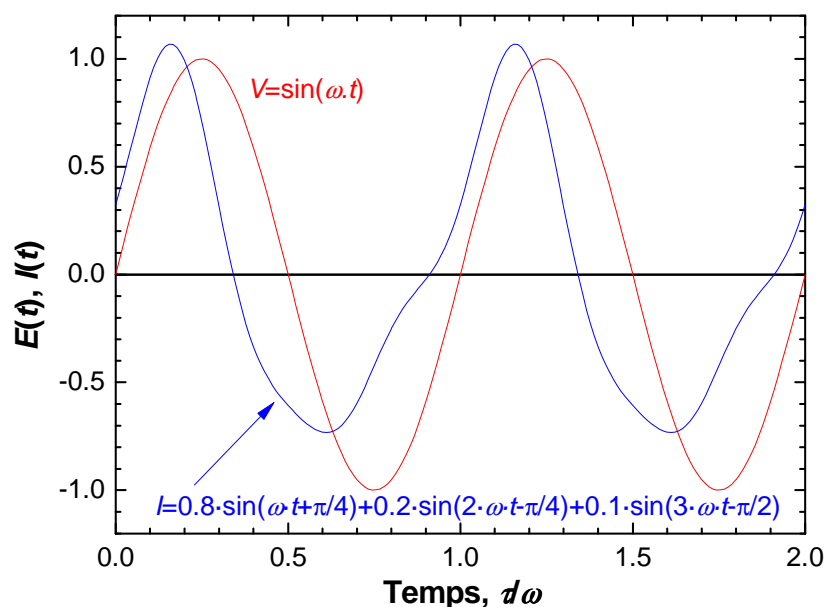


Figure (3.2) : Système non-linéaire (le potentiel est sinusoïdal et le courant ne l'est plus).

### 3.2.2 Caractérisation des signaux électriques

Le courant des réseaux électriques est périodique, mais pas nécessairement sinusoïdal. Un signal périodique peut toujours être décomposé par une série de Fourier comme nous allons le présenter dans le paragraphe suivant.

#### 3.2.2.1 Rappels fondamentaux

Les signaux électriques alternatifs dépendent du temps. Ils sont représentés par une fonction de la variable réelle du temps (ex : la tension  $U = f(t)$ ). La valeur du signal à l'instant  $t$  est appelée valeur instantanée. Nous présentons brièvement quelques notions des signaux électriques ; régimes continu, périodique et le cas particulier du régime sinusoïdal.

##### 3.2.2.1.1 Régime continu (DC)

Des générateurs de tension ou de courant continu tels les piles, accumulateurs, batteries fournissent le régime permanent continu ; les tensions et courants ne dépendent pas du temps, ils sont caractérisés par leur valeur unique [92].

### 3.2.2.1.2 Régime périodique

Le régime est périodique lorsque les courants  $I$  et les tensions  $U$  présentent une répétitivité en temps  $T_{AC}$  telle que  $I(t) = I(t+T_{AC})$  et  $U(t) = U(t+T_{AC})$ . L'inverse de  $T_{AC}$  ( $1/T_{AC}$ ) est la fréquence  $f$ ;  $f$  est en Hertz (Hz) et  $T_{AC}$  en secondes (s).

Pour un signal périodique  $S$  de période  $T_{AC}$ , sa valeur moyenne  $\langle S \rangle$  peut être calculée par :

$$\langle S \rangle = \frac{1}{T_{AC}} \int_0^{T_{AC}} S(t) dt \quad (\text{Eq 3.1})$$

$\langle S \rangle$  représente la composante continue de ce signal.

Le signal périodique est caractérisé également par sa valeur efficace  $S_{\text{eff}}$  qui est la moyenne quadratique du signal.

$$S_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{T_{AC}} \int_0^{T_{AC}} S^2(t) dt} \quad (\text{Eq 3.2})$$

### 3.2.2.1.3 Régime sinusoïdal

Le cas particulier du régime périodique est le régime sinusoïdal :

$$S(t) = S_{\text{max}} \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq 3.3})$$

$S_{\text{max}}$  est l'amplitude « crête à crête » du signal et  $\omega$  la pulsation ( $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f = 2 \cdot \pi / T$ ).  $\omega t + \varphi$  est la phase instantanée,  $\varphi$  est le déphasage (ou la phase tout simplement). Rappelons qu'en appliquant l'Eq (3.2), nous pouvons déduire, pour un signal sinusoïdal, la relation entre l'amplitude crête à crête et la valeur efficace :

$$S_{\text{max}} = \sqrt{2} \cdot S_{\text{eff}} \quad (\text{Eq 3.4})$$

### 3.2.2.2 Série de Fourier

Un signal périodique  $S(t)$  s'écrit quelle que soit sa forme par une somme infinie de fonctions sinusoïdales du temps (s) [93]. Ceci s'exprime sous la forme :

$$S(t) = S_0 + \sum_{n=1}^{\infty} S_n \cdot \cos(n \cdot \omega \cdot t + \varphi_n) \quad (\text{Eq 3.5})$$

$S_0$ ,  $S_n$  et  $\varphi_n$  représentent respectivement la composante continue, l'amplitude de Fourier de rang  $n$  et le déphasage du signal de rang  $n$ .

Le signal sinusoïdal de rang  $n$  est appelé harmonique de l'ordre  $n$ . Le terme sinusoïdal de l'ordre 1 est appelé fondamental.

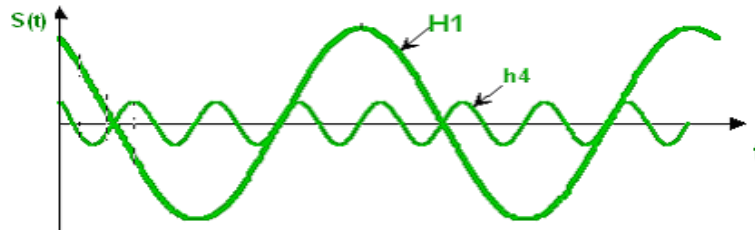
### 3.2.2.2.1 Systèmes harmoniques

Alors selon leur rang, les harmoniques se caractérisent par :

Harmonique de rang  $3K+1$  ( $= 1, 4, 7, 10\dots$ )

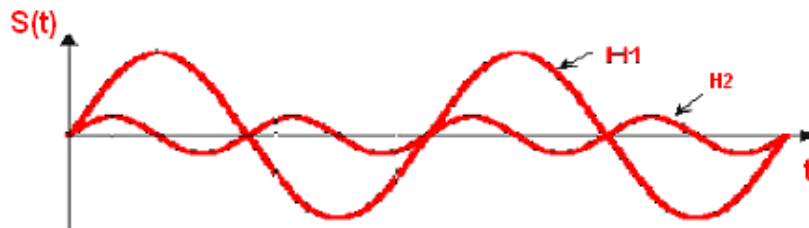
- $K = 0$  est le fondamental : H1

Par exemple l'harmonique 4 soit H4 ( $K = 1$ ).



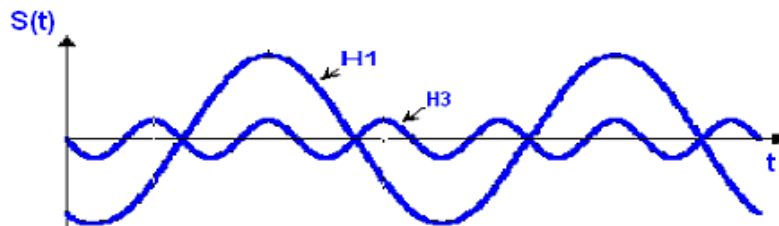
Harmonique de rang  $3K-1$  ( $= 2, 5, 8, 11\dots$ )

Par exemple  $K=1$  pour l'harmonique 2 (H2).



Harmonique de rang  $3K$  ( $= 3, 6, 9, 12\dots$ )

Par exemple l'harmonique 3 (H3), pour  $K=1$ .



Rappelons qu'il y a d'autres classes d'harmoniques ; inter-harmonique et infra-harmonique.

*Inter-harmoniques* : Ce sont des composantes sinusoïdales qui ne sont pas des fréquences multiples de celles du fondamental : 120 Hz, 170 Hz, 220 Hz... Pour  $f = 50$  Hz.

*Infra-harmoniques* : Ce sont des composantes sinusoïdales qui sont des fréquences inférieures à celles du fondamental : 25 Hz, 16 2/3, 12,5 Hz etc.



### 3.2.3 Application à l'interface électrochimique

Comme nous l'avons écrit dans le chapitre I, l'interface du pipeline est perturbée autour de son potentiel de protection cathodique  $U_{PC}$  par une source d'énergie alternative externe, comme le champ électromagnétique de lignes HT, alors un flux permanent de charge et de matière apparaissent. La réponse du courant à la surface du pipeline est également alternative mais non linéaire due à la caractéristique électrochimique du système surface de pipeline / sol.

#### 3.2.3.1 Définition des grandeurs harmoniques

Le potentiel autour du potentiel stationnaire  $U_0$ , peut être exprimé par :

$$U(t) = U_{DC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Eq 3.6})$$

$\Delta U_{AC}$  est l'amplitude crête à crête du signal de perturbation alternative.

Nous obtenons une réponse du courant non linéaire (Eq 2.14) dont l'expression générale est représentée par l'Eq (3.5). Le courant stationnaire sans perturbation de potentiel est  $I_{DC}$  qui indique le point de fonctionnement du système à l'état stationnaire en absence de toute perturbation alternative [94].

$$I(t) = I_{DC} + |\Delta I_1| \cdot \sin(\omega \cdot t - \varphi_1) + |\Delta I_2| \cdot \sin(2 \cdot \omega \cdot t - \varphi_2) + |\Delta I_3| \cdot \sin(3 \cdot \omega \cdot t - \varphi_3) + \dots + |\Delta I_n| \cdot \sin(n \cdot \omega \cdot t - \varphi_n)$$

$I_{DC}$  : dans notre étude, ce terme représente le courant sous la protection cathodique.

$|\Delta I_1| \sin(\omega \cdot t - \varphi_1)$  correspond à l'harmonique fondamental.

$|\Delta I_2| \sin(2 \cdot \omega \cdot t - \varphi_2)$  est le deuxième harmonique.

$|\Delta I_n| \sin(n \cdot \omega \cdot t - \varphi_n)$  est l'harmonique d'ordre  $n$ .

Quand l'amplitude de perturbation de potentiel est faible, les termes  $|\Delta I_2|$ ,  $|\Delta I_3| \dots$  seront négligeables, la réponse est alors linéaire [95].

La mesure de l'impédance repose uniquement sur le premier harmonique du courant alternatif :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I_1(\omega)}$$

Mais, quand l'amplitude des signaux mis en jeu est importante, ceci nécessite la prise en compte de la non linéarité de la relation courant - potentiel.

### 3.2.3.2 Origine de redressement faradique

Comme indiqué plus haut, les systèmes électrochimiques sont en général non linéaires, ainsi un signal alternatif de potentiel de grande amplitude se traduit dans la réponse en courant par une composante continue appelé « redressement faradique ». Alors, la courbe de polarisation d'un système électrochimique doit être altérée en présence d'une perturbation alternative.

D'après l'équation (2.14), on peut écrire le terme d'harmonique d'ordre 2 :

$$\begin{aligned}
 |\Delta I_2| \cdot \sin(2 \cdot \omega \cdot t - \varphi_2) &= \\
 |\Delta I_2| \cdot [\sin(2 \cdot \omega \cdot t) \cdot \cos(\varphi_2) - \cos(2 \cdot \omega \cdot t) \cdot \sin(\varphi_2)] &= \\
 |\Delta I_2| \cdot \left\{ \sin(2 \cdot \omega \cdot t) \cdot \cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_2) \cdot [2 \cdot \cos^2(\omega \cdot t) - 1] \right\} &= \\
 |\Delta I_2| \cdot \left\{ [\sin(2 \cdot \omega \cdot t) \cdot \cos(\varphi_2) - 2 \cos^2(\omega \cdot t) \cdot \sin(\varphi_2)] + \sin(\varphi_2) \right\} &=
 \end{aligned} \tag{Eq 3.7}$$

Nous constatons que l'harmonique d'ordre 2 induit une composante continue  $|\Delta I_2| \cdot \sin(\varphi_2)$  qui s'ajoute au courant continu  $I_{DC}$ .

De la même façon, on peut écrire l'harmonique d'ordre 4,

$$\begin{aligned}
 |\Delta I_4| \cdot \sin(4 \cdot \omega \cdot t - \varphi_4) &= \\
 |\Delta I_4| \cdot \left\{ \sin(\varphi_4) \cdot [\sin(4 \cdot \omega \cdot t) \cdot \cot(\varphi_4) - 8 \cdot \cos^4(\omega \cdot t) + 8 \cdot \cos^2(\omega \cdot t)] - \sin(\varphi_4) \right\} &=
 \end{aligned} \tag{Eq 3.8}$$

Quant à l'harmonique d'ordre 4, il induit également une composante continue  $-|\Delta I_4| \cdot \sin(\varphi_4)$ . Ainsi, le redressement faradique (RF) peut être défini comme la somme de ces composantes continues pour tous les harmoniques d'ordre pair.

$$RF = \sum [\Delta I_2 \cdot \sin(\varphi_2) - \Delta I_4 \cdot \sin(\varphi_4) + \Delta I_6 \cdot \sin(\varphi_6) \dots] \tag{Eq 3.9}$$

Nous concluons que le courant continu  $I_{DC}$  est biaisé par la contribution de l'ensemble des harmoniques d'ordre pair  $\sum \pm \Delta I_n \cdot \sin(\varphi_n)$ , terme qui rend compte de l'effet de redressement faradique.

Pour la protection cathodique, si ce terme est positif, le redressement faradique peut modifier le courant de protection cathodique effectivement appliqué pour un niveau de potentiel cathodique donné, et peut le rendre insuffisant, alors la dissolution du fer aura lieu même en présence d'un niveau de protection cathodique considéré comme satisfaisant en l'absence de perturbation AC. Cet effet de redressement faradique peut constituer une origine de la corrosion AC.

Nous pouvons montrer de la même façon que la somme des harmoniques d'ordre impair ne se résume à la composante en fréquence fondamentale, c'est-à-dire, l'impédance faradique, que lorsque la perturbation est un signal alternatif d'amplitude suffisamment faible.

### 3.3 Modélisation de corrosion AC

L'Equation (3.9) indique le terme de redressement faradique, mais  $|\Delta I_n|$  dépend de la loi décrivant la relation courant – potentiel de l'interface. Aussi, avant d'aborder la modélisation de la corrosion AC, nous définissons deux cinétiques mises en jeu dans un système (métal / électrolyte) :

- Cinétique régie par l'énergie d'activation pour les processus anodique et cathodique. Cette cinétique pour le processus cathodique correspond typiquement aux milieux aqueux désaérés ou aux milieux aqueux acides où la réaction cathodique est essentiellement déterminée par le dégagement d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau. Pour simplifier, nous l'appelons « cinétique en milieu désaéré »,
- Cinétique complète : le processus anodique est contrôlé par l'énergie d'activation, alors que le processus cathodique est contrôlé à la fois par l'énergie d'activation pour la réduction de l'eau et de l'oxygène dissous. Cette dernière est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dissous jusqu'à l'interface métal / électrolyte (cinétique mixte). Ce mécanisme correspond aux milieux aqueux aérés où la réduction de l'oxygène dissous précède à celle de l'eau. Nous l'appelons « cinétique en milieu aéré ».

Nous allons commencer, pour simplifier le calcul, par le cas où le milieu est très conducteur et la chute ohmique est négligeable ( $I(t) \cdot R_E \approx 0$ ). Ensuite, nous aborderons le cas où doit être prise en compte la chute ohmique ( $I(t) \cdot R_E \neq 0$ ).

La figure (3.3) représente un plan schématique de notre modélisation de la corrosion AC.

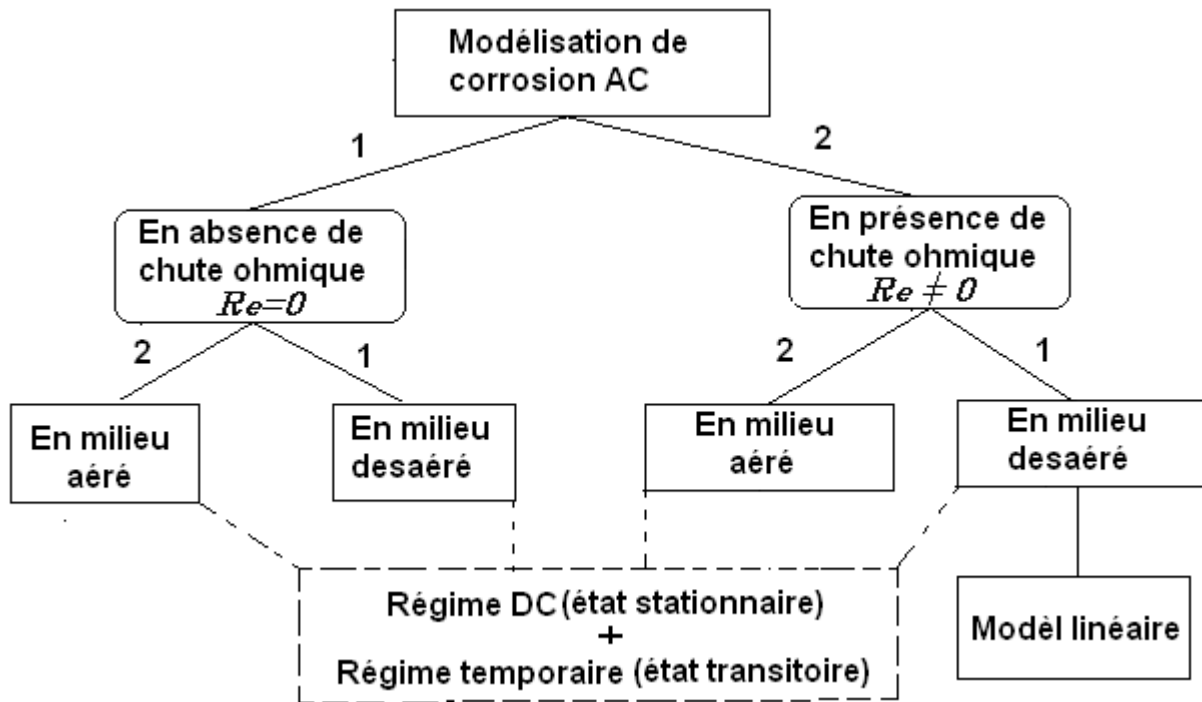


Figure (3.3) : Plan schématique sur les étapes de modélisation de corrosion AC

### 3.3.1 En absence de chute ohmique

Nous allons présenter d'abord le cas où les processus anodique et cathodique sont, tous les deux, contrôlés par l'énergie d'activation, puis le cas où le processus cathodique a une cinétique « mixte » contrôlée par une polarisation d'activation pour les faibles polarisations cathodiques puis par une cinétique de diffusion (transfert de masse de l'oxygène dissous) pour les plus fortes polarisations cathodiques, cas correspondant à la corrosion en milieu aqueux aéré.

#### 3.3.1.1 Cinétique en milieu désaéré

Nous commençons cette analyse par la réaction anodique de dissolution de l'acier ou du fer. Cette réaction est généralement régie par l'énergie d'activation en milieu acide ou faiblement acide, et peut être assimilée à une loi exponentielle du potentiel, tout au moins au voisinage du potentiel de corrosion.

##### 3.3.1.1.1 Partie anodique

Le processus contrôlé par l'énergie d'activation peut être représenté par la loi de Tafel ; le courant faradique s'écrit alors :

$$I_{a,F} = I_{\text{corr}} \cdot \exp[b_a \cdot (U_{\text{DC}} - E_{\text{corr}})] \quad (\text{Eq 3.10})$$

Où  $b_a$  représente le coefficient de Tafel anodique (directement lié à la pente de Tafel qui s'exprime par  $B_a = \ln(10) / b_a$ )

Lorsque le potentiel est soumis à une modulation sinusoïdale  $U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$  ; le potentiel s'écrit (voir l'équation (3.6)) :

$$U(t) = U_{DC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

La partie faradique anodique de la réponse en courant à cette perturbation s'exprimera par :

$$I_{a,F}(t) = I_{corr} \cdot \exp[b_a \cdot (U_{DC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) - E_{corr})] \quad (\text{Eq 3.11})$$

Où  $I_{corr}$  représente le courant de corrosion, obtenu pour un potentiel continu  $U_{DC}$  égal au potentiel libre de corrosion en l'absence de perturbation AC : soit  $U_{DC} = E_{corr}$

Le développement en série de Taylor de l'expression (3.12) est :

$$I_{a,F}(t) = I_{a,0} \cdot \left[ 1 + b_a \cdot \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) + \frac{b_a^2 \cdot \Delta U_{AC}^2 \cdot \sin^2(\omega \cdot t)}{2!} + \frac{b_a^3 \cdot \Delta U_{AC}^3 \cdot \sin^3(\omega \cdot t)}{3!} \dots + \frac{b_a^n \cdot \Delta U_{AC}^n \cdot \sin^n(\omega \cdot t)}{n!} \dots \right] \quad (\text{Eq 3.12})$$

$$\text{Où } I_{a,0} = I_{corr} \cdot \exp[b_a \cdot (U_{DC} - E_{corr})]$$

*En régime stationnaire (courant moyen, DC)*

Aux conditions stationnaires, nous pouvons évaluer le courant anodique moyen par [96] :

$$\bar{I}_{a,F} = \frac{1}{T_{AC}} \int_0^T I_{a,F}(t) dt \quad (\text{Eq 3.13})$$

Où  $T_{AC}$  est la période du courant alternatif (soit  $1/f$ ).

Après quelques opérations mathématiques, nous obtenons l'expression du courant anodique moyen (courant efficace) en présence d'une perturbation alternative (voir l'annexe B pour les calculs détaillés):

$$\bar{I}_{a,F} = I_{a,0} \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_a^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \quad (\text{Eq 3.14})$$

Où

$$I_{a,0} = I_{corr} \cdot \exp[b_a \cdot (U_{DC} - E_{corr})]$$

Nous allons vérifier dans le chapitre suivant la validité de cette équation en utilisant une diode comme un système modèle, car le courant de diode suit une loi exponentielle en fonction du potentiel, de manière analogue au courant faradique anodique (équation 3.10).

### 3.3.1.1.2 Partie cathodique

Pour un processus cathodique obéissant à la loi de Tafel, le courant cathodique s'écrit :

$$I_{c,F} = -I_{corr} \cdot \exp[-b_c \cdot (U_{DC} - E_{corr})] \quad (\text{Eq 3.15})$$

Avec la même démarche que pour la partie anodique, nous pouvons écrire l'expression du courant cathodique moyen en présence d'une perturbation alternative :

$$\bar{I}_{c,F} = -I_{c,0} \cdot \left( 1 + \sum \frac{(-b_c)^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \quad (\text{Eq 3.16})$$

Où  $I_{c,0} = I_{corr} \cdot \exp[-b_c \cdot (U_{DC} - E_{corr})]$

### 3.3.1.1.3 Courant Faradique moyen

Le courant faradique moyen global est la somme du courant faradique moyen anodique et cathodique en absence de toute interaction entre les deux processus :

$$\bar{I}_{G,F} = \bar{I}_{a,F} + \bar{I}_{c,F} \quad (\text{Eq 3.17})$$

En absence de l'effet de la chute ohmique à travers la solution, nous pouvons constater que le courant moyen anodique ou cathodique augmente en valeur absolue avec l'amplitude de perturbation AC,  $\Delta U_{AC}$  et avec les coefficients de Tafel ( $b_a$  et  $b_c$ ).

Nous avons ainsi obtenu l'équation décrivant le redressement faradique RF lorsque les deux processus, anodique et cathodique, sont régis par l'énergie d'activation (loi de Tafel).

$$RF = I_{a,0} \cdot \left( \sum \frac{b_a^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) - I_{c,0} \cdot \left( \sum \frac{b_c^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \quad (\text{Eq 3.18})$$

Pour un potentiel donné  $E_0$ , les équations (Eq 3.18) et (Eq 3.9) doivent être égales (voir la comparaison dans le chapitre des résultats expérimentaux).

Pour  $U_{DC} = E_{corr}$ , c'est-à-dire,  $I_{a,0} = |I_{c,0}| = I_{corr}$ , l'équation (3.18) montre que

- Lorsque les coefficients de Tafel sont égaux ( $b_a = b_c$  ou  $B_a = B_a$ ), le redressement faradique RF global est nul, et le potentiel de corrosion  $\bar{E}_{corr}$  reste le même, même sous la perturbation AC. La figure (3.4, a) représente l'effet  $\Delta U_{AC}$  sur la courbe de

polarisation lorsque  $b_a = b_c$ . Cependant, la vitesse de dissolution de l'acier, qui s'exprime par l'équation (Eq 3.14) dans laquelle on porte  $I_{a,0} = I_{corr}$  est plus grande que  $I_{corr}$ .

- Si  $b_a > b_c$  (soit  $B_a < B_c$ ), le redressement faradique RF rend la protection cathodique moins efficace : le potentiel de corrosion  $\bar{E}_{corr}$  en présence de la perturbation se décale vers des potentiels plus cathodiques jusqu'à la situation où le courant moyen total est nul. La figure (3.4b) représente l'effet d'une modulation AC sur la courbe de polarisation dans les mêmes conditions mais lorsque  $b_a = 3 \cdot b_c$ .

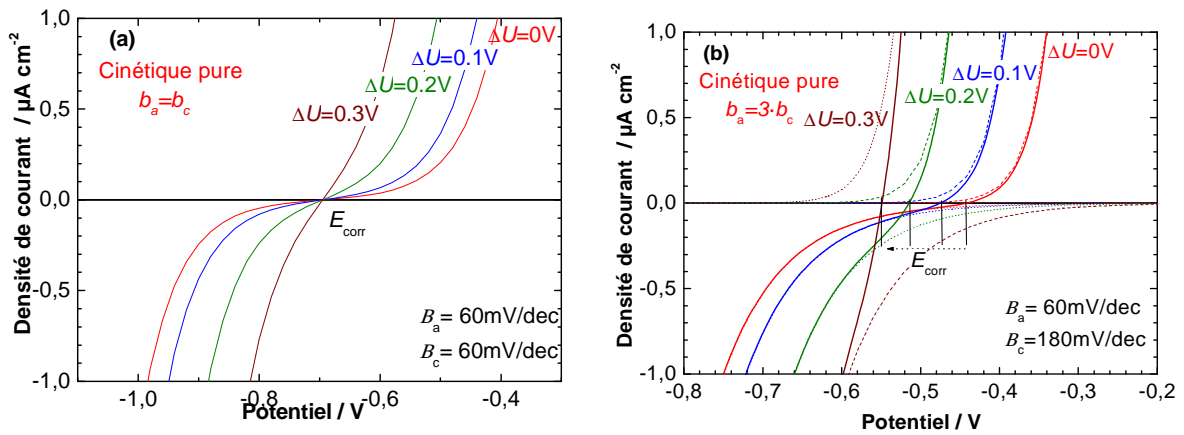


Figure (3.4) : Courbes (I-U) calculées sous modulation AC pour une cinétique contrôlée uniquement par l'énergie d'activation (cinétique en milieu désaéré) (a)  $b_a = b_c$ , (b)  $b_a = 3 \cdot b_c$

### 3.3.1.2 Cinétique en milieu aéré

Pour une branche cathodique en milieu aéré (plus réaliste pour la corrosion AC des pipelines enterrés), nous pouvons considérer que le courant faradique cathodique est la somme algébrique du courant de réduction d'oxygène ( $I_{c,O_2}$ ) en cinétique mixte diffusion-activation et du courant de réduction de l'eau ( $I_{c,H_2O}$ ) déterminée par l'énergie de l'activation.

$$I_{c,F} = I_{c,O_2} + I_{c,H_2O} \quad (\text{Eq 3.19})$$

Où  $I_{c,O_2}$  en cinétique mixte (diffusion-activation) peut être exprimé par :

$$I_{c,O_2} = \frac{1}{I_{lim}^{-1} + I_{O_2}^{-1}} \quad (\text{Eq 3.20})$$

Le courant limite de diffusion d'oxygène  $I_{lim}$  est donné par la première loi de Fick :

$$I_{lim} = -4 \cdot F \cdot D_{O_2} \frac{C_{O_2,\infty}}{\delta} \quad (\text{Eq 3.21})$$

Où  $D_{O_2}$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $\delta$  (cm) sont respectivement le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la couche de diffusion,  $C_{O_2,\infty}$  est la concentration de l'oxygène dans la solution .

$I_{O_2}$   $I_{c,H_2O}$  : Les courants cinétiques de réduction de l'oxygène et de réduction de l'eau sont contrôlés par l'énergie d'activation seule, donc nous pouvons écrire ces deux courants en présence de la perturbation alternative sous la forme :

$$I_{c,H_2O}(t) = -I_{\text{corr},H_2O} \cdot \exp[-b_{c,H_2O} \cdot (U(t) - E_{\text{corr}})] \quad (\text{Eq 3.22})$$

$$I_{O_2}(t) = -I_{\text{corr},O_2} \cdot \exp[-b_{c,O_2} \cdot (U(t) - E_{\text{corr}})] \quad (\text{Eq 3.23})$$

Sachant que  $I_{\text{corr},H_2O} + I_{\text{corr},O_2} = I_{\text{corr}}$

Où,  $I_{\text{corr},H_2O}$  est le courant cathodique de réduction l'eau pour une solution aérée au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . En milieu aéré et excepté en solution fortement acide,  $I_{\text{corr},H_2O} \ll I_{\text{corr},O_2}$ .

### Au régime stationnaire

A l'état stationnaire, le courant faradique cathodique moyen peut être exprimée par :

$$\bar{I}_{c,F} = \frac{1}{I_{\text{lim}}^{-1} + I_{O_2}^{-1}} + \bar{I}_{c,H_2O} \quad (\text{Eq 3.24})$$

Les deux courants moyens de réduction de l'oxygène et de réduction de l'eau  $\bar{I}_{O_2}$ ,  $\bar{I}_{c,H_2O}$  sont contrôlés par l'énergie d'activation seule, donc nous pouvons écrire :

$$\bar{I}_{c,H_2O} = -I_{\text{corr},H_2O} \cdot \exp(-b_{c,H_2O} \cdot (U_{\text{DC}} - E_{\text{corr}})) \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_{c,H_2O}^{2n} \cdot \Delta U_{\text{AC}}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \quad (\text{Eq 3.25})$$

$$\bar{I}_{O_2} = -I_{\text{corr},O_2} \cdot \exp(-b_{c,O_2} \cdot (U_{\text{DC}} - E_{\text{corr}})) \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_{c,O_2}^{2n} \cdot \Delta U_{\text{AC}}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \quad (\text{Eq 3.26})$$

Selon notre expérience en utilisant une électrode d'or, nous avons constaté (voir la partie expérimentale) que le courant moyen dans le domaine de diffusion d' $O_2$ ,  $I_{\text{lim}}$  reste sensiblement constant même sous perturbation AC. Ce qui signifie que la perturbation de 50 Hz est trop rapide pour modifier le profil de concentration d' $O_2$  à l'interface. Nous considérons donc qu'il est égal à sa valeur stationnaire.



Quant au processus anodique, il est, comme précédemment, régi uniquement par l'énergie d'activation. Nous pouvons donc écrire une équation analogue à l'équation (eq. 3.14) exprimant le courant faradique anodique moyen d'oxydation du fer en fonction du potentiel  $U_{DC}$  appliqué.

La figure (3.5) représente l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur la courbe de polarisation pour une cinétique en milieu aéré pour  $b_a = 3 \cdot b_c$  avec les valeurs suivantes :

$$I_{lim} = -20 \mu A cm^{-2}, b_a = 16,67 V^{-1}, b_{c,O_2} = b_{c,H_2O} = 5,56 V^{-1}.$$

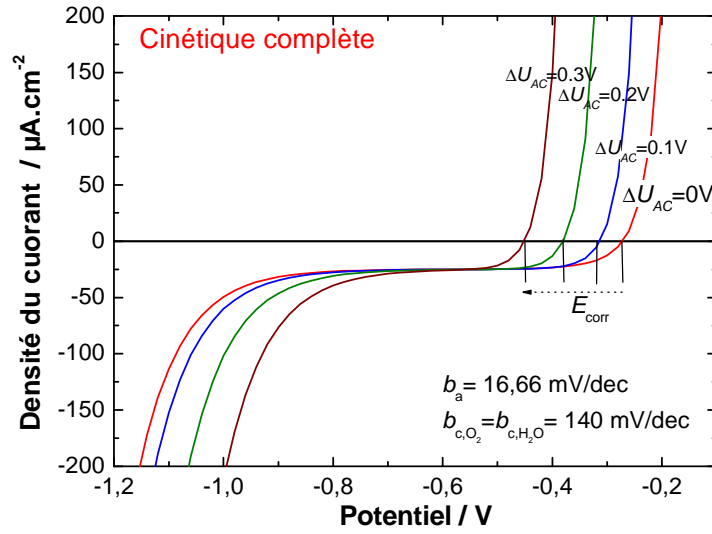
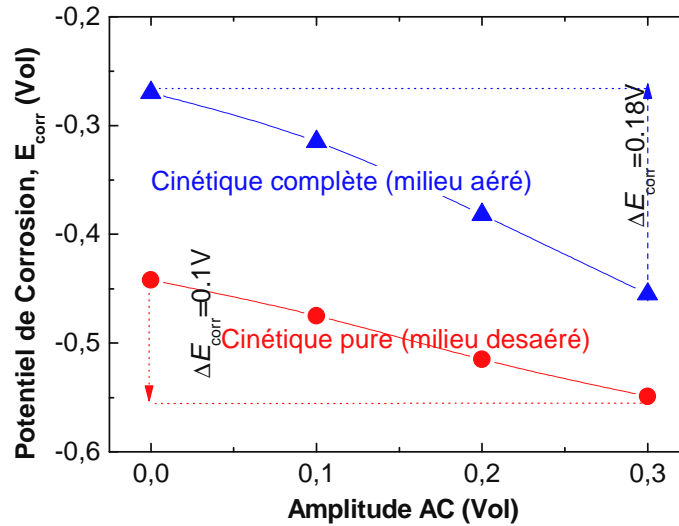


Figure (3.5) : Courbes (I-E) calculées sous modulation AC pour une cinétique en milieu

$$aéré : I_{lim} = -20 \mu A cm^{-2}, b_a = 16,67 V^{-1}, b_{c,O_2} = b_{c,H_2O} = 5,56 V^{-1}$$

La figure ci-dessus montre un décalage du potentiel de corrosion  $\bar{E}_{corr}$  vers des valeurs plus cathodiques quand  $\Delta U_{AC}$  croît, car le coefficient de Tafel anodique  $b_a$  est plus grand que le coefficient cathodique. En effet, dans la relation exprimant RF le terme correctif relatif au processus anodique est plus grand que celui relatif au processus cathodique. L'effet du courant limite de diffusion, qui reste constant, renforce également le déplacement de  $\bar{E}_{corr}$  vers les potentiels plus négatifs.

Il est intéressant de connaître quel modèle cinétique induit un décalage de  $\bar{E}_{corr}$  plus important pour une même valeur de la perturbation AC. La figure (3.6) montre le décalage d'  $\bar{E}_{corr}$  en fonction de l'amplitude du signal AC pour les deux cinétiques.



La figure (3.6) : Décalage de  $E_{\text{corr}}$  ( $V_{\text{ECS}}$ ) en fonction de l'amplitude de signal AC en milieu aéré et désaéré

Cette figure montre bien que l'effet de l'amplitude de la perturbation AC sur le potentiel de corrosion est plus marqué en milieu aéré qu'en milieu désaéré.

### 3.3.2 En présence de chute ohmique au potentiel global

Les équations données ci-dessus sont calculées en absence de tout effet de chute ohmique. Pour une modélisation plus réaliste, il faut prendre en compte l'effet de cette résistance sur la corrosion AC. Nous pouvons écrire (Eq 2.15):

$$U(t) = E(t) + R_E \cdot I(t)$$

Où  $E(t)$ ,  $R_E$  et  $I(t)$  sont respectivement le potentiel instantané à la surface du métal (ou le potentiel effectif), la résistance d'électrolyte et le courant global traversant l'interface métal / électrolyte.

#### 3.3.2.1 Résistance électrolyte $R_E$

Pour un défaut de revêtement présent sur le pipeline, la résistance d'électrolyte  $R_E$  est constituée par l'association de la résistance du sol  $R_s$  en série avec la résistance d'électrolyte à travers le défaut  $R_h$ , la figure (3.7) représente schématiquement cette situation.

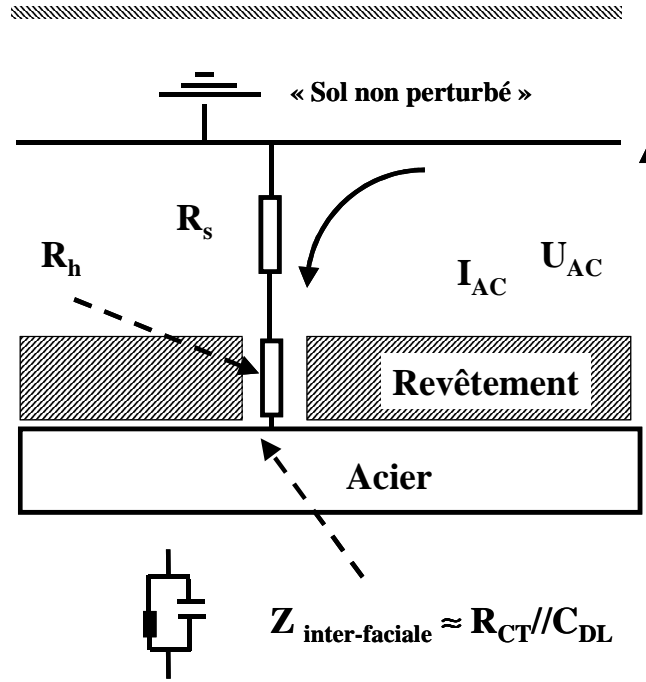


Figure (3.7) : Modèle de circuit électrique équivalent au niveau d'un défaut macroscopique du revêtement appliqué au pipeline

Dans le but de simplifier l'analyse, l'impédance à l'interface  $Z_{int}$  correspond au circuit présenté sur la figure (1.13). Elle est constituée de la résistance de transfert de charge  $R_{CT}$  en parallèle avec la capacité de double couche  $C_{DL}$ . A la pulsation de perturbation AC  $\omega$ , l'équation (3.27) représente cette impédance :

$$Z_{int} = \frac{R_{CT}}{1 + j \cdot \omega \cdot R_{CT} \cdot C_{DL}} \quad (\text{Eq 3.27})$$

En considérant une forme cylindrique pour le défaut macroscopique du revêtement, et la résistivité homogène tout au long de la profondeur de ce pore,  $R_h$  peut être exprimé par :

$$R_h = \frac{4 \cdot \rho_h \cdot e}{\pi \cdot d_{def}^2} \quad (\text{Eq 3.28})$$

Où

- $\rho_h$  : Résistivité de l'électrolyte remplissant le défaut du revêtement de pipeline ( $\Omega \text{ cm}$ )
- $e$  : Epaisseur du défaut (cm)
- $d_{def}$  : le diamètre du défaut (cm)

Selon l'équation (1.10), la résistance de sol exprimée en Ohm est :

$$R_s = \frac{\rho_s}{2 \cdot d_{def}} \quad (\text{Eq 3.29})$$

Cette équation considère que la distribution de potentiel dans le sol est hémisphérique et la sonde de potentiel (électrode de référence) est située loin du défaut cylindrique. La résistance d'électrolyte totale  $R_E$  peut être présentée comme la somme de la résistance du sol et du défaut :

$$R_E = R_s + R_h \quad (\text{Eq 3.30})$$

D'après la figure (3.7), la densité du courant alternatif peut être donnée par la formule :

$$I_{AC} \approx \frac{U_{AC}}{\frac{\pi \cdot d_{\text{déf}}^2}{4} [Z_{\text{int}} + R_h + R_s]} \approx \frac{U_{AC}}{Z_{\text{int}} + \rho_h \cdot e + \frac{\pi \cdot \rho_s \cdot d_{\text{déf}}}{8}} \quad (\text{Eq 3.31})$$

Cette équation montre que pour une perturbation AC d'amplitude donnée, la densité du courant alternatif augmente avec la diminution du diamètre du défaut cylindrique de revêtement, et lorsque les résistivités du sol  $\rho_h$  et  $\rho_s$  diminuent.

Nous pouvons constater aisément que si  $Z_{\text{int}}$  et  $R_h$  sont suffisamment petits devant  $R_s$ , alors l'équation (3.31) s'identifie à (Eq 1.10).

Une densité de courant  $I_{AC}$  maximum peut être obtenue lorsque  $R_E$  tend vers zéro. Alors, l'équation (3.27) donne la relation suivante si  $R_P = R_{CT}$ :

$$I_{AC}(\text{max}) \approx \frac{U_{AC}}{Z_{\text{int}}} = \frac{U_{AC}}{R_{CT}} (1 + j \cdot \omega \cdot R_{CT} \cdot C_{DL}) \quad (\text{Eq 3.32})$$

### 3.3.2.2 Equation différentielle générale

D'après l'équation (2.15),  $U(t)$  représente le potentiel imposé en présence de la perturbation alternative donc avec la chute ohmique (voir l'équation 3.6).

$$U(t) = U_{DC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Où  $U_{DC}$  (ou  $U_{PC}$ ) est le potentiel continu, qui représente dans cette étude le potentiel imposé par la protection cathodique avec la chute ohmique  $R_E \cdot I(t)$  comprise.  $I(t)$  est le courant global instantané traversant l'électrolyte, il est la somme du courant de charge de capacité de double couche  $I_{DL}$ , et du courant faradique  $I_F$  sous la perturbation alternative.

En introduisant les équations (3.6), (1.8) et (2.16) dans l'équation (2.15), nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dE(t)}{dt} = -\frac{I_F(t)}{C_{DL}} - \frac{E(t)}{R_E \cdot C_{DL}} + \frac{U_{PC}}{R_E \cdot C_{DL}} + \frac{\Delta U_{AC}}{R_E \cdot C_{DL}} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Eq 3.33})$$

L'équation différentielle ci-dessus peut être reformulée selon la cinétique impliquée descriptive des processus faradiques (courant  $I_F$ ).

### 3.3.2.3 Cinétique en milieu désaéré

Comme nous avons indiqué plus haut, pour un processus soumis à une cinétique purement Tafelienne, le courant faradique s'écrit :

$$I_F(t) = I_{\text{corr}} \cdot [\exp[b_a \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})] - \exp[-b_c \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})]] \quad (\text{Eq 3.34})$$

Donc, nous pouvons récrire l'équation (3.33) pour une cinétique en milieu désaéré :

$$\begin{aligned} \frac{dE(t)}{dt} = & -\frac{I_{\text{corr}}}{C_{\text{DL}}} [\exp[b_a \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})] - \exp[-b_c \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})]] \\ & - \frac{E(t)}{R_E \cdot C_{\text{DL}}} + \frac{U_{\text{PC}}}{R_E \cdot C_{\text{DL}}} + \frac{\Delta U_{\text{AC}}}{R_E \cdot C_{\text{DL}}} \sin(\omega \cdot t) \end{aligned} \quad \text{Eq (3.35)}$$

Cette équation est trop compliquée pour être résolue par des méthodes analytiques classiques. C'est pourquoi nous avons eu recours au calcul numérique avec le logiciel SCILAB 4.1.2 (voire l'annexe C). Le calcul du potentiel effectif  $E(t)$  à l'interface (après correction de chute ohmique) nous permet d'évaluer par étapes successives le courant capacitif  $I_{\text{DL}}$  et le courant faradique  $I_F$  à l'aide des équations (2.16) et (3.34).

*Modèle linéaire (travaux de Lalvani)*

Xiao et Lalvani [96] ont résolu l'équation (3.35) en supposant que le potentiel appliqué à l'interface métal/électrolyte  $E(t)$  reste proche du potentiel de corrosion  $E(t) \approx E_{\text{corr}}$ , de telle sorte que la réponse du courant à l'interface métal / électrolyte reste linéaire.

L'équation différentielle linéaire de Xiao et Lalvani s'écrit :

$$\frac{dE(t)}{dt} + \alpha \cdot E = \lambda + \gamma \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Eq 3.36})$$

$$\text{Avec } \gamma = \frac{\Delta U_{\text{AC}}}{R_E \cdot C_{\text{DL}}}, \alpha = \frac{I_{\text{corr}}}{C_{\text{DL}}} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) + \frac{1}{R_E \cdot C_{\text{DL}}}, \lambda = \frac{E_{\text{corr}} \cdot I_{\text{corr}}}{C_{\text{DL}}} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) + \frac{U_{\text{PC}}}{R_E \cdot C_{\text{DL}}}$$

La solution analytique de cette équation différentielle a été obtenue avec une condition initiale ( $t = 0, E = E_0$ ) :

$$E = \frac{\lambda}{\alpha} (1 - \exp(-\alpha t)) + E_0 \exp(-\alpha t) + \frac{\gamma \cos(\varphi)}{\alpha} [\sin(2\pi f t - \varphi) + \sin(\varphi) \exp(-\alpha t)] \quad (\text{Eq 3.37})$$

Où  $\varphi$  représente le déphasage entre  $U(t)$  et  $E(t)$ .

#### Comparaison entre la solution linéaire et la solution numérique

Afin d'évaluer la limitation du modèle linéaire de Lalvani, nous avons effectué une comparaison entre ce modèle et la solution numérique obtenue par SCILAB lorsque la non linéarité du système électrochimique est prise en compte.

Nos résultats montrent que le domaine de validité du modèle linéaire est limité. En effet, quand l'amplitude de signal alternatif  $\Delta U_{AC}$  augmente ou lorsque le potentiel effectif appliqué  $E(t)$  s'éloigne du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , le système n'est plus linéaire, alors l'écart entre les deux prévisions devient significatif.

La figure (3.8a) montre la comparaison entre les deux calculs pour une amplitude  $\Delta U_{AC} = 0,1$  V avec les valeurs des paramètres de corrosion indiquées dans la légende. La figure (3.8b) compare l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur  $\Delta E_A$ , l'amplitude du potentiel effectif anodique, corrigé de la chute ohmique.

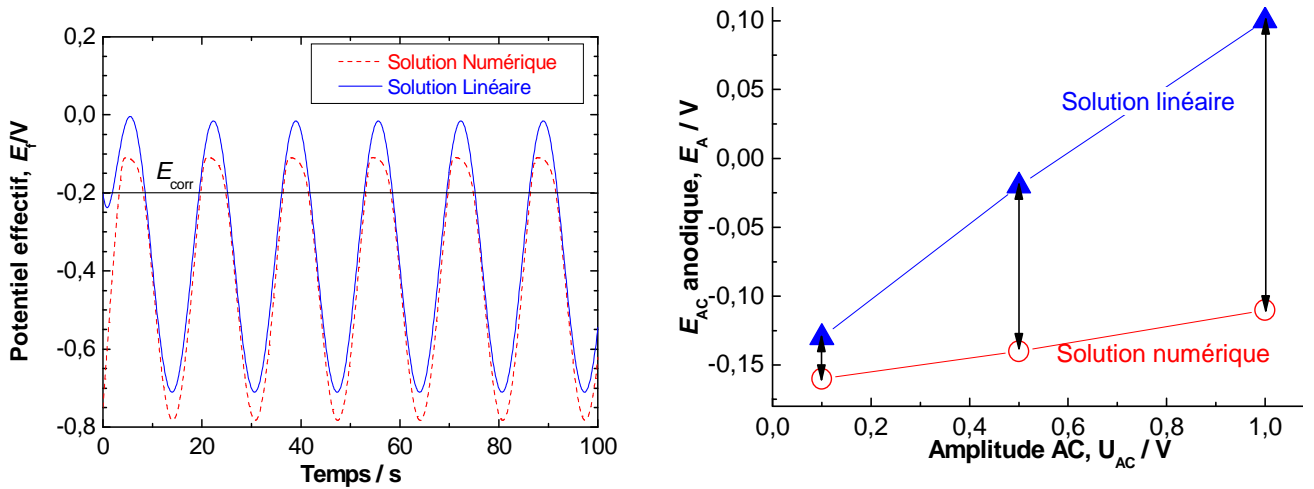


Figure (3.8) : Comparaison entre le modèle linéaire et numérique. (a) Réponse temporelle

(b) Effet de  $\Delta U_{AC}$  sur  $\Delta E_A$  :  $b_a = 58,82$  mV,  $r = b_a/b_c = 0,1$ ,  $I_{corr} = 35 \mu A cm^{-2}$  (i.e.  $R_p = 452$  ohm  $cm^2$ ),  $C_{DL} = 20 \mu F cm^{-2}$ ,  $U_{AC} = 0,1$  V,  $E_{corr} = -0,2$  V,  $U_{PC} = -0,4$  V,  $f = 60$  Hz,  $R_E = 100$  ohm  $cm^2$

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la résolution de l'équation différentielle dans le cas de la cinétique en milieu aéré, car elle représente une situation plus réaliste vis-à-vis de la corrosion AC. Nous allons modifier différents paramètres impliqués tels que  $R_E$ ,  $\Delta U_{AC}$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ ,  $C_{DL}$  dans les processus électrochimiques pour cerner les paramètres déterminants vis à vis du potentiel effectif et des courants capacitif et faradique.

### 3.3.2.4 Cinétique en milieu aéré au régime transitoire

A partir des équations (3.19-23), le courant faradique pour une cinétique en milieu aéré s'écrit :

$$I_F(t) = I_{\text{corr},a} \exp[b_a \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})] - \frac{I_{\text{corr},O_2} \exp[-b_{c,O_2} (E(t) - E_{\text{corr}})]}{1 - \frac{I_{\text{corr},O_2}}{I_{\text{lim}}} + \frac{I_{\text{corr},O_2}}{I_{\text{lim}}} \exp[-b_{c,O_2} (E(t) - E_{\text{corr}})]} - I_{\text{corr},H_2O} \exp[-b_{c,H_2O} (E(t) - E_{\text{corr}})] \quad (\text{Eq 3.38})$$

En remplaçant la valeur de  $I_F(t)$  dans l'équation (3.33), nous obtenons l'équation pour une cinétique en milieu aéré :

$$\begin{aligned} \frac{dE(t)}{dt} + \frac{1}{C_{DL}} \left[ I_{\text{corr},a} \exp[b_a \cdot (E(t) - E_{\text{corr}})] - \frac{I_{\text{corr},O_2} \exp[-b_{c,O_2} (E(t) - E_{\text{corr}})]}{1 - \frac{I_{\text{corr},O_2}}{I_{\text{lim}}} + \frac{I_{\text{corr},O_2}}{I_{\text{lim}}} \exp[-b_{c,O_2} (E(t) - E_{\text{corr}})]} - I_{\text{corr},H_2O} \exp[-b_{c,H_2O} (E(t) - E_{\text{corr}})] \right] \\ + \frac{E(t)}{C_{DL} R_E} = \frac{U_{PC}}{C_{DL} R_E} + \frac{\Delta U_{AC}}{C_{DL} R_E} \sin(2\pi f t) \end{aligned} \quad (\text{Eq 3.39})$$

Nous allons analyser l'effet de différents paramètres intervenant sur le potentiel effectif et les courants capacitif et faradique pour un système électrochimique correspondant approximativement au système acier / milieu aqueux, pH 7 avec les valeurs de paramètres suivantes :

$$I_{\text{lim}} = 50 \mu\text{A cm}^{-2}, b_a = 33.3 \text{ V}^{-1} \text{ (soit la pente de Tafel } B_a = 0.07 \text{ V}), b_{c,O_2} = b_{c,H_2O} = 20 \text{ V}^{-1} \text{ (soit la pente de Tafel } B_c = 0.115 \text{ V}), R_E = 300 \text{ ohms}, C_{DL} = 70 \mu\text{F cm}^{-2}, E_{\text{corr}} = -0.5 \text{ V}, f = 50 \text{ Hz}, U_{PC} = -0.8 \text{ V}.$$

Les courants de corrosion correspondants aux couples  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2/\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  sont respectivement :  $I_{\text{corr},a} = 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ,  $I_{\text{corr},O_2} = 9.5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ,  $I_{\text{corr},H_2O} = 0.05 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

Ces valeurs de paramètres vont être utilisées pour l'étude de l'effet des ces paramètres. Avant ces analyses, nous allons présenter le résultat de la courbe courant-potentiel ( $I$ ,  $E$ ) correspondant au système de paramètres présentés ci-dessus,

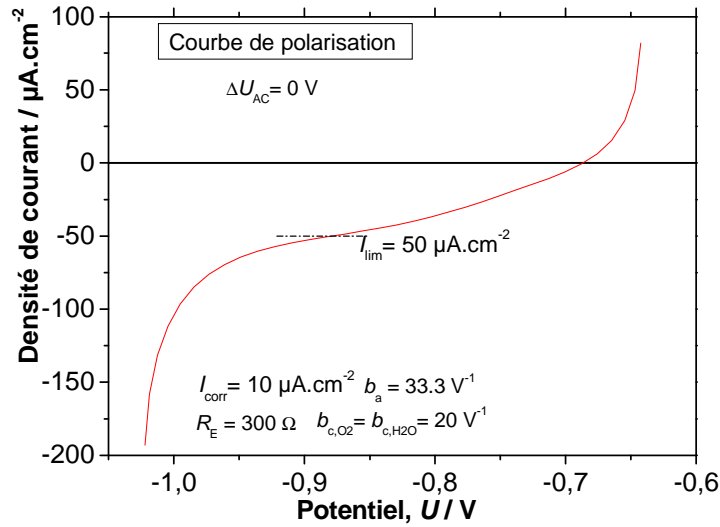


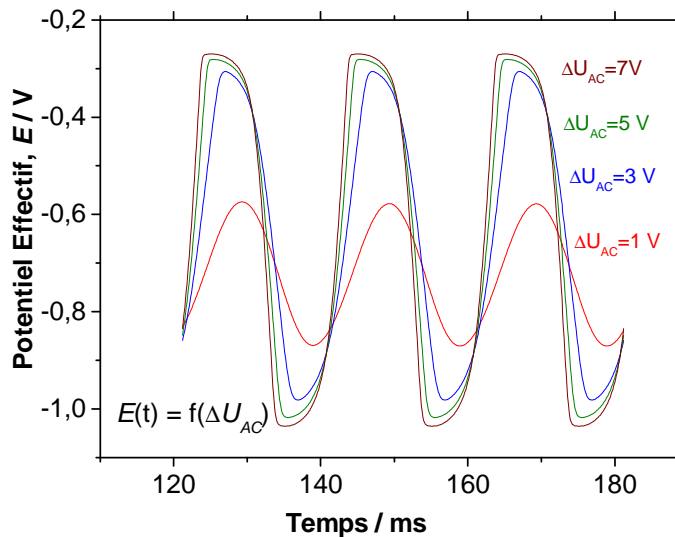
Fig. (3.9) : Courbe  $I = f(E)$  dans un milieu aéré avec les valeurs de paramètres suivantes :

$$I_{\text{lim}} = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}, b_a = 33,3 \text{ V}^{-1}, b_{c,\text{O}_2} = b_{c,\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ V}^{-1}, R_E = 300 \text{ ohms}.$$

La figure 3.9 montre que le potentiel de corrosion est de -0,686 V, le dégagement de l'hydrogène est clairement observable au-delà de -0,95 V.

#### 3.3.2.4. Effet de l'amplitude de perturbation AC ( $U_{AC}$ )

La figure (3.10) représente l'effet  $\Delta U_{AC}$  sur le potentiel effectif  $E(t)$  :



La figure (3.10) : Effet de l'amplitude AC sur le potentiel effectif  $E(t)$

La figure (3.10) montre que l'augmentation de l'amplitude du potentiel de perturbation fait augmenter l'amplitude du potentiel effectif correspondante approximativement au

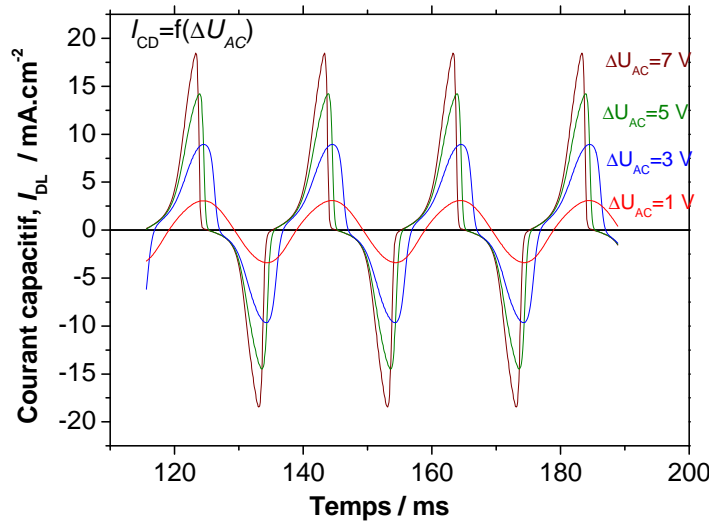


changement de potentiel  $E$  dans la courbe de polarisation (voir la figure 3.9). On constate aussi que le potentiel  $E(t)$  ne garde pas le même déphasage lorsque l'amplitude AC varie.

Avec  $E(t)$ , nous pouvons évaluer le courant de charge de la capacité de double couche  $I_{DL}$  à l'aide de l'équation (2.16). Pour calculer  $dE(t)/dt$ , nous avons utilisé les résultats obtenus par SCILAB sous forme de tableau et à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dE_n}{dt} = \frac{E_{n-1} - E_{n+1}}{t_{n-1} - t_{n+1}} \quad (\text{Eq 3.40})$$

La figure (3.11) représente l'effet de l'amplitude AC sur le courant capacitif  $I_{DL}$  calculé pour les mêmes conditions que celles mentionnés ci-dessus :



La figure (3.11) : Effet de l'amplitude AC sur le courant capacitif  $I_{DL}(t)$  ;  $U_{PC} = -0.8$  V

Cette figure montre que le courant capacitif augmente avec l'amplitude AC en accord avec l'équation (2.16).

Nous avons ensuite évalué d'une part le courant faradique alternatif  $I_F$ , égal à la différence entre le courant total  $I(t)$  et le courant capacitif  $I_{DL}(t)$  ainsi calculé (Eq. 2.16), puis d'autre part la quantité d'électricité impliquée dans une demi période anodique  $Q_{a,F}$ , en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{a,F} = \int_{t_1}^{t_2} I_F dt \quad (\text{Eq 3.41})$$

$t_1$  et  $t_2$  sont respectivement le moment où  $I_F$  devient anodique et cathodique qui définissent alors la période pendant laquelle  $I_F$  est positif. La figure (3.12) représente l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur le courant faradique  $I_F$ .

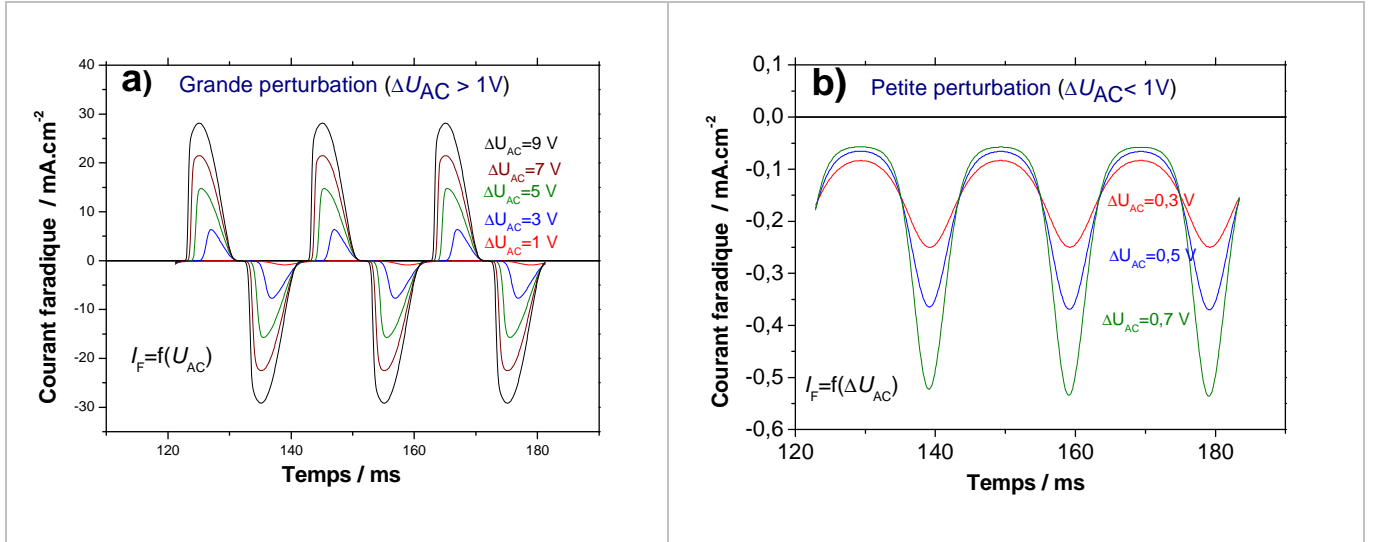


Figure (3.12) Effet de l'amplitude AC sur le courant faradique  $I_F(t)$  ;

(a)  $\Delta U_{AC} > 1V$ , (b)  $\Delta U_{AC} < 1V$

Nous faisons la même observation que pour les figures (3.10) et (3.11) en ce qui concerne l'influence de  $\Delta U_{AC}$  sur l'amplitude de  $I_F$ . La différence entre la partie anodique et la partie cathodique, surtout pour  $\Delta U_{AC} < 1V$  (figure 3.12b), peut être expliquée, par la présence du palier de courant limite de diffusion. En effet le courant reste négatif pour  $\Delta U_{AC} < 1,8$  V (voir la courbe de polarisation sur la figure 3.9).

La déformation du courant faradique  $I_F(t)$  devient plus marquée avec l'augmentation de l'amplitude AC (figure 3.12a) due à l'effet de la non linéarité (les harmoniques supérieurs sont importants). Donc, cette déformation du courant faradique explique l'allure non-sinusoidale du potentiel effectif  $E(t)$  et du courant capacitif pour  $\Delta U_{AC} > 1$  V.

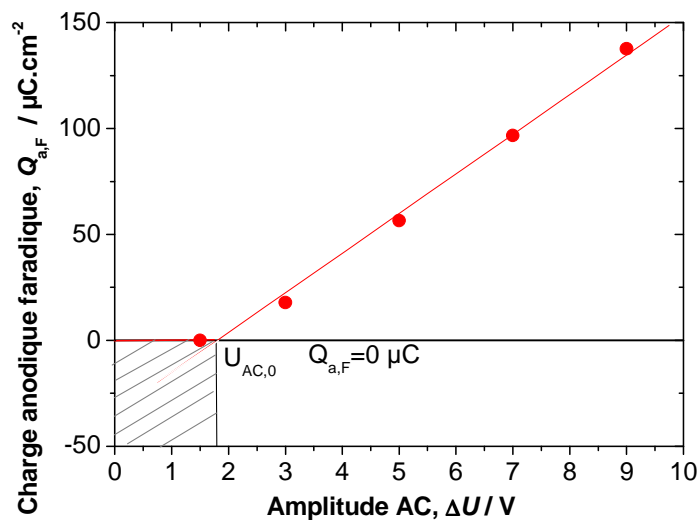


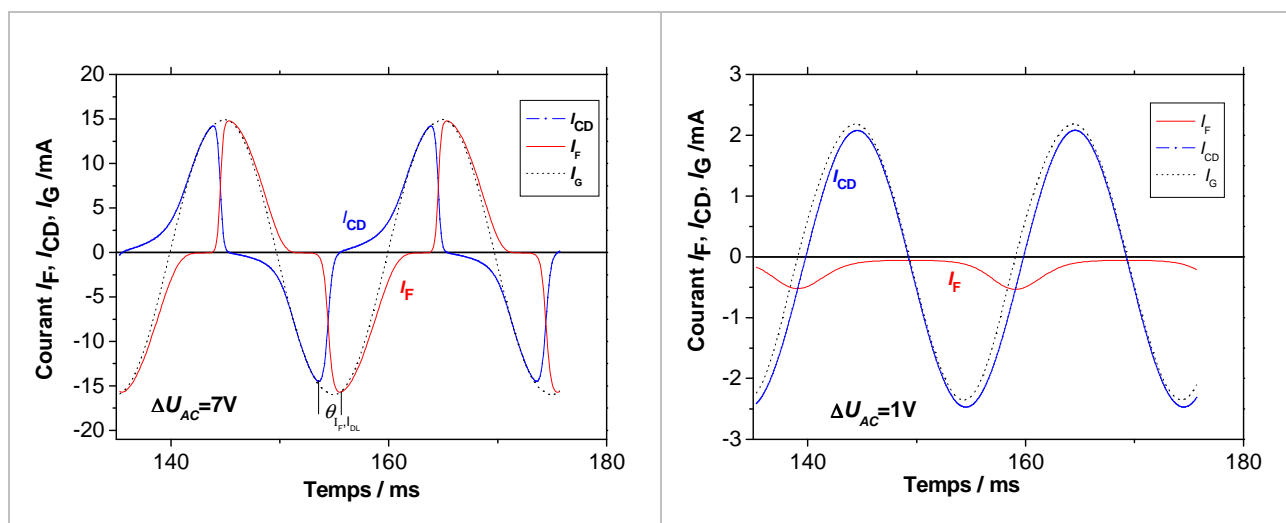
Figure (3.13) Effet de l'amplitude AC sur la quantité de charge du courant anodique faradique,  $Q_{a,F}$

L'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur la quantité de charges impliquée dans une demi période anodique  $Q_{a,F}$  est présenté sur la figure (3.13). Cette figure montre que  $Q_{a,F}$  augmente presque linéairement avec  $\Delta U_{AC}$ . Par ailleurs, dans l'exemple présenté ici,  $Q_{a,F} = 0$  pour  $\Delta U_{AC} < 1,8$  V, ce qui signifie que le courant  $I_F$  ne prend des valeurs positives que pour un signal de perturbation d'amplitude plus grande que 1,8 V, pour ce système électrochimique avec une protection cathodique  $U_{PC} = -0,8$  V.

La comparaison entre le courant faradique et le courant capacitif présentée dans la figure (3.14) révèle un déphasage entre ces deux quantités. L'examen des deux figures 3.11 et 12 montre que ce déphasage dépend de  $\Delta U_{AC}$ . Quant l'amplitude de la perturbation AC est faible avec les valeurs de paramètres utilisées, le courant capacitif est plus grand que le courant faradique. Cependant avec d'autres valeurs d'amplitude AC, par exemple avec  $\Delta U_{AC} = 7$  V, le courant faradique et le courant capacitif présentent une amplitude similaire. A une amplitude AC plus grande que 7V, le courant faradique est plus important que le courant capacitif. Rappelons qu'expérimentalement, nous ne pouvons observer que le courant global  $I_G$ , la somme des deux courants :

$$I_G = I_F + I_{DL}$$

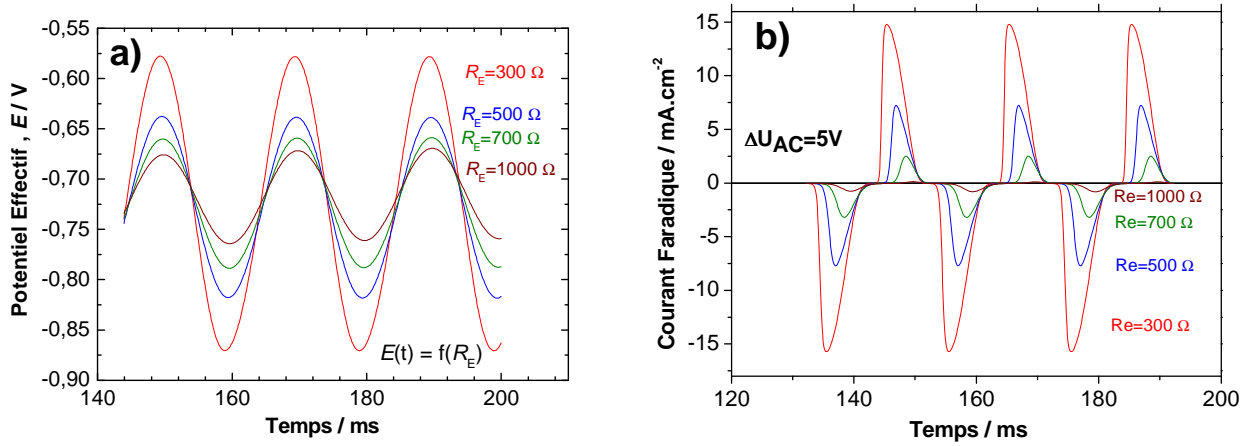
Avec le déphasage observé sur les trois courants, nous pouvons considérer que la capacité de double couche joue un rôle de réservoir du courant pour le processus faradique sous perturbation AC. Alors, nous pouvons déduire que plus le déphasage entre les courants capacitif et faradique est grand, plus efficace sera le rôle de réservoir de charge électrique par la capacité de double couche.



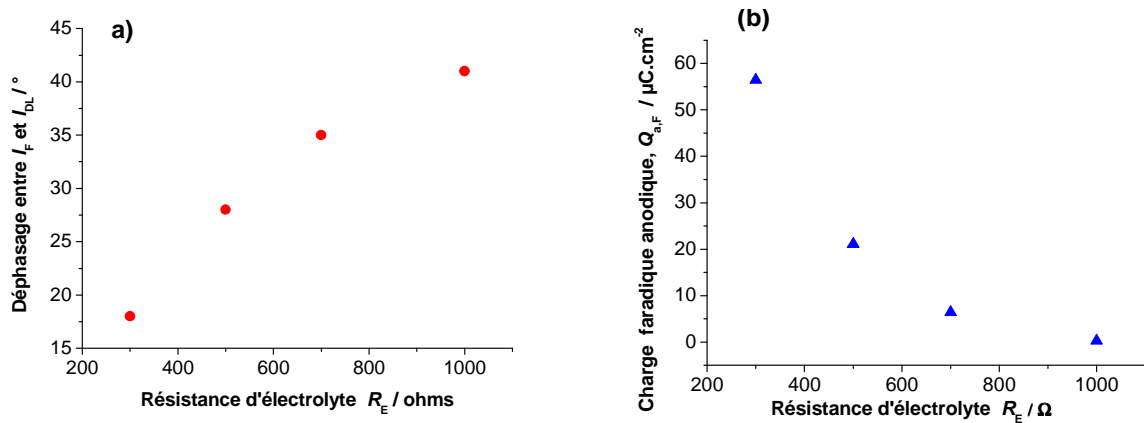
La figure (3.14) : Comparaison entre le courant faradique, capacitif et global ; (a) la perturbation AC est importante  $\Delta U_{AC} = 7V$ , (b) la perturbation AC faible  $\Delta U_{AC} = 1V$

### 3.3.2.4.2 Effet de la résistance d'électrolyte $R_E$

L'effet direct de la résistance d'électrolyte est de générer une chute ohmique entre l'électrolyte et la surface du métal. Cette résistance détermine donc une amplitude effective du potentiel alternatif  $E$  à l'interface métal électrolyte. Pour un pipeline enterré dans le sol, cette résistance varie selon le type du sol, la teneur en eau du sol, et la profondeur du pipeline. Il ne faut pas oublier que, sous la protection cathodique et avec le temps, la résistance d'électrolyte à travers le défaut change aussi. Le second effet de la résistance d'électrolyte est, par le biais de la chute ohmique, que la réponse de l'interface à  $U_{AC}$  devient plus linéaire. Les figures (3.15 et 16) représentent l'effet de  $R_E$  sur le potentiel effectif, le courant faradique, la quantité de charge  $Q_{a,F}$ , et le déphasage entre  $I_F$  et  $I_{DL}$  pour des mêmes valeurs des paramètres que dans le paragraphe précédent.



La figure (3.15) : Effet de résistance d'électrolyte  $R_E$  sur  
a) le potentiel effectif  $E_{off}$  b) le courant faradique

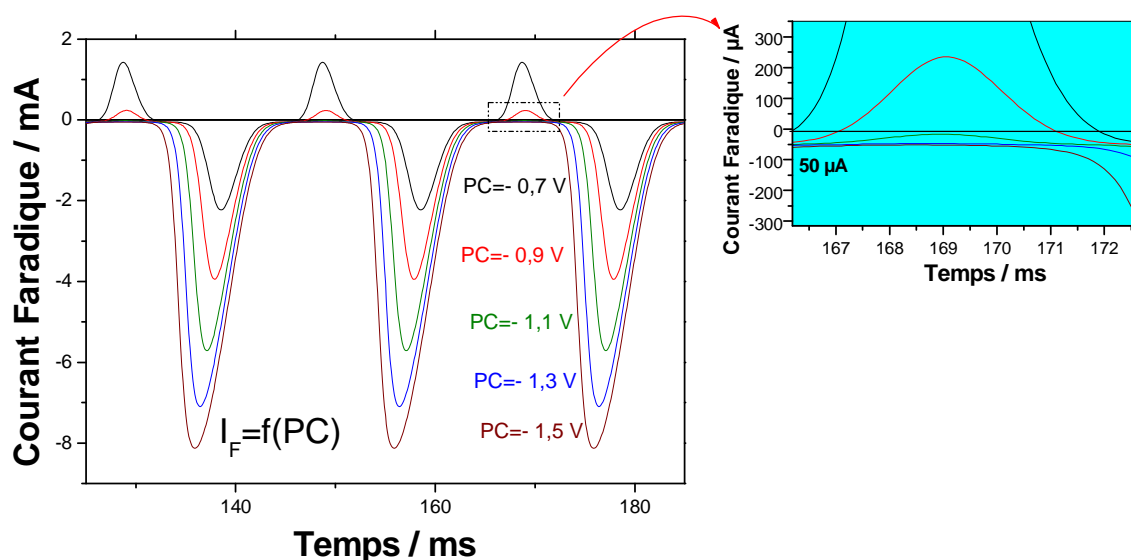


La figure (3.16): Effet de résistance d'électrolyte  $R_E$  sur  
a) Déphasage entre  $I_F$  et  $I_{DL}$  b) Quantité de  $Q_{a,F}$

Sur ces deux diagrammes, nous avons vérifié que l'augmentation de la résistance d'électrolyte fait diminuer le module du potentiel effectif et du courant faradique. De même, la quantité de charge  $Q_{a,F}$  diminue également avec l'augmentation de  $R_E$ . Avec les valeurs des paramètres utilisés, la figure (3.16a) montre une augmentation du déphasage avec la résistance d'électrolyte  $R_E$ .

### 3.3.2.4.3 Effet de la protection cathodique

Un autre paramètre important sur la modélisation de la corrosion AC est le niveau de protection cathodique,  $U_{PC}$ . La figure (3.17) montre le changement du courant faradique  $I_F$  en fonction de différents potentiels. Les valeurs de tous les autres paramètres sont données à la page 86, notamment  $R_E = 300 \Omega$ ,  $\Delta U_{AC} = 2 \text{ V}$ .



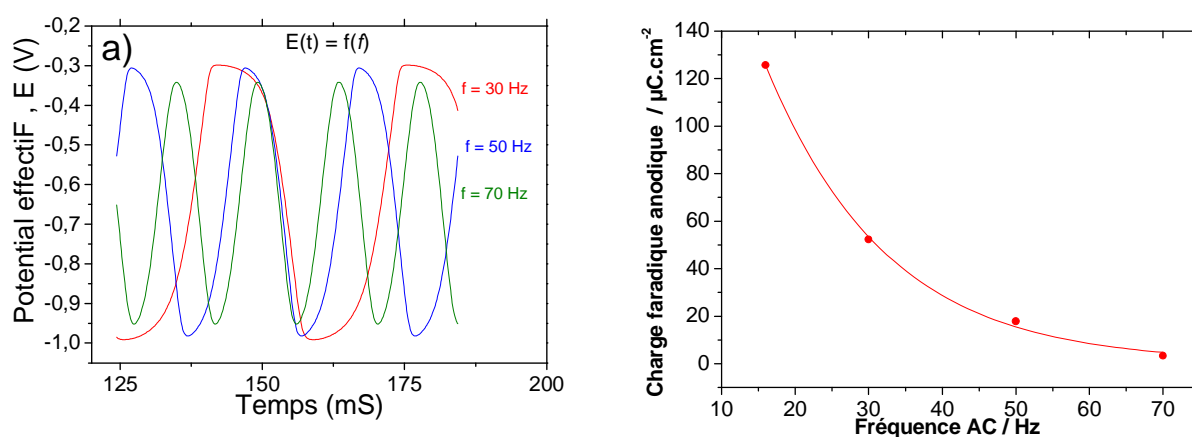
La figure (3.17) : Effet de protection cathodique  $U_{PC}$  sur le courant faradique

Sur cette figure, nous pouvons constater que le courant faradique se décale vers des valeurs plus cathodiques lorsque la protection cathodique  $U_{PC}$  devient plus importante. Ainsi le courant faradique devient totalement négatif à partir d'une protection cathodique de -1,1 V, pour les conditions indiquées ci-dessus. Par ailleurs, l'allure non symétrique de la courbe  $I_F$  peut être expliquée à l'aide de la courbe de polarisation (voir la figure 3.9). À titre d'exemple, un potentiel de PC de -0,9 V permet un balayage du potentiel effectif  $E(t)$  dans le domaine anodique, donc un passage anodique de  $I_F$ , mais une PC de -1,1 V rend ce passage anodique impossible.

L'existence du palier de diffusion sur la courbe courant-tension explique le plateau de courant que l'on observe à chaque période, la valeur de ce courant de plateau est d'ordre de  $50 \mu\text{A}$ , ce qui correspond bien au courant limite de diffusion.

### 3.3.2.4.4 Effet de la fréquence de perturbation AC

Un autre paramètre déterminant à la corrosion AC est la fréquence du signal de perturbation du potentiel. En effet, les deux sources de l'AC ont une fréquence différente : les lignes à haute tension à 50 Hz et les chemins du fer (TGV) à  $16 \frac{2}{3}$  Hz. La figure (3.18) montre que plus la fréquence est élevée, plus le potentiel effectif et le courant anodique faradique sont petits toutes choses égales par ailleurs. La valeur de tous les autres paramètres est donnée à la page 86, avec  $\Delta U_{AC} = 3 \text{ V}$ .



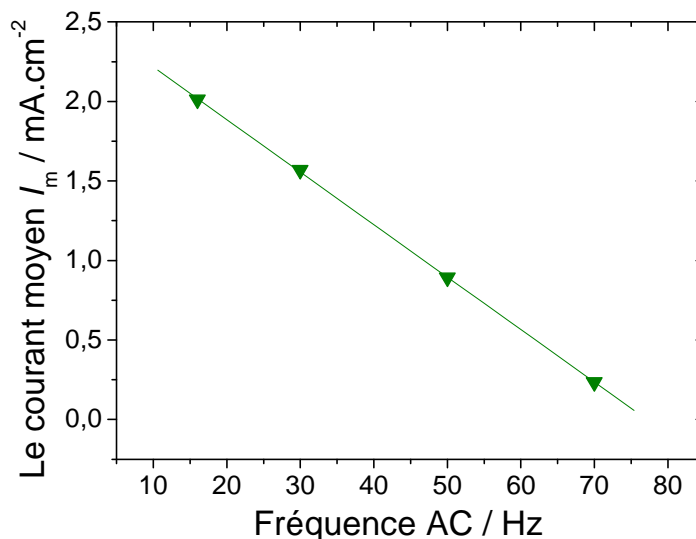
La figure (3.18) : Effet de la fréquence du signal AC sur a) Le potentiel effectif  $E$  ;

b) Quantité de charge impliquée pour une demi-vague anodique de  $I_F$

Sur cette figure, nous pouvons constater que l'amplitude du potentiel effectif  $E(t)$  diminue avec l'augmentation de la fréquence de signal AC. Ainsi, la quantité de charge  $Q_{a,F}$  pour une demi-vague positive diminue également avec l'augmentation de la fréquence AC.

Puisque  $Q_{a,F}$  est la charge débitée pour chaque période, donc pour des durées variables, il convient pour obtenir des valeurs comparables de calculer ce que représente cette charge en terme de courant faradique anodique moyen  $I_m$  en utilisant l'expression suivante :

$$I_m = Q_{a,F} \cdot f \quad (\text{Eq 3.42})$$



La figure (3.19) : Effet de la fréquence du signal AC sur le courant moyen  $I_m$

La figure (3.19) montre que plus la fréquence est élevée, plus le courant moyen est petit, donc moins il y a de corrosion, elle montre également que cette relation entre le courant faradique anodique moyen et la fréquence est linéaire. Nous pouvons écrire cette relation, dans le domaine de fréquences examiné, par :

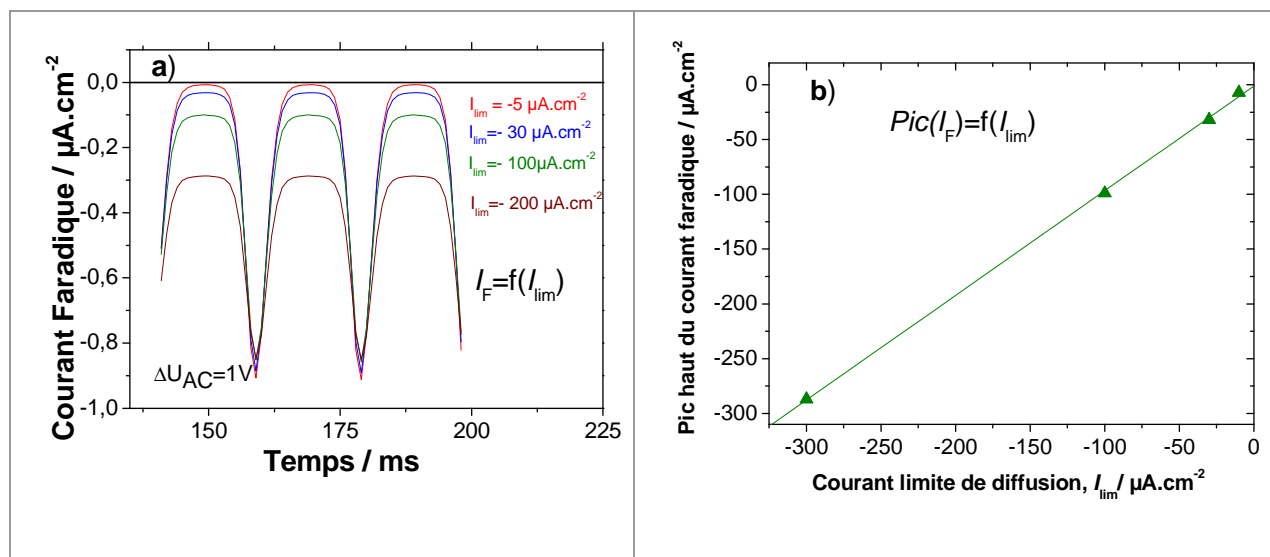
$$I_{a,F}(f) = 2,547 - 0,033 \cdot f \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{Eq 3.43})$$

Sur cette équation et avec les valeurs de paramètres utilisés, Nous notons également que le courant faradique anodique moyen devient nul lorsque la fréquence de la perturbation arrive à 77 Hz.

#### 3.3.2.4.5 Effet du courant limite de la diffusion d'oxygène

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le courant faradique cathodique est la somme algébrique du courant de réduction de l'eau ( $I_{c,H_2O}$ ) et du courant de réduction d'oxygène dissous ( $I_{c,O_2}$ ). Ce dernier courant est soumis à une cinétique mixte (diffusion-activation).

Nous allons évaluer l'effet du courant limite de diffusion d'oxygène  $I_{lim}$  sur le potentiel effectif et le courant faradique. La figure (3.20) représente l'effet de  $I_{lim}$  sur  $I_F$ , ainsi que son effet sur le pic anodique du courant faradique.



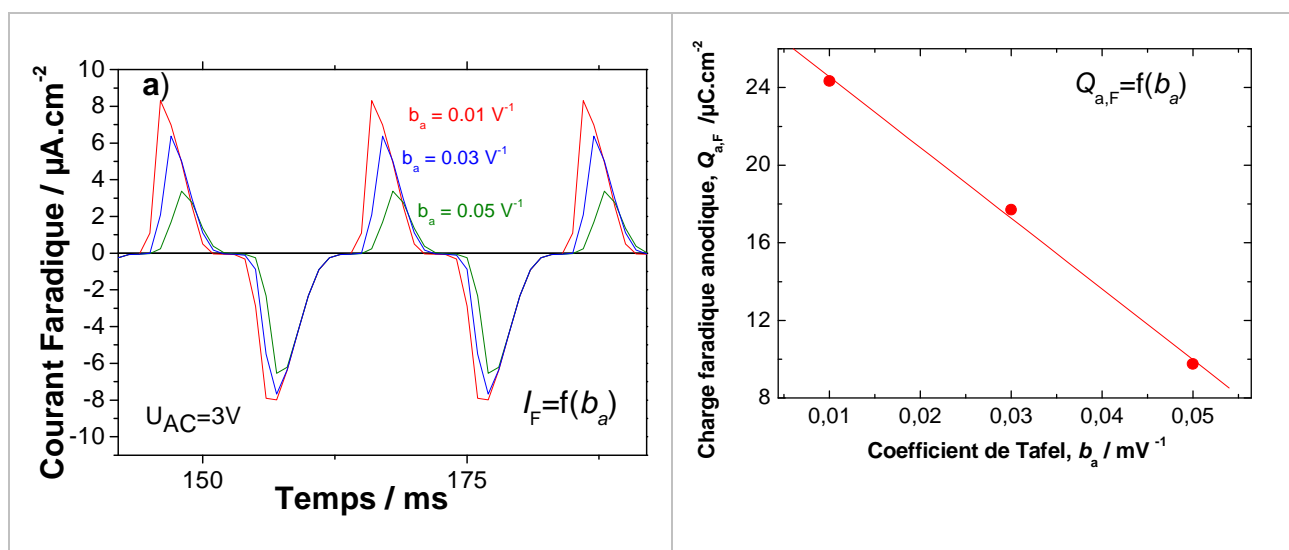
La figure (3.20) : Effet du courant limite de diffusion d'oxygène  $I_{lim}$  sur:

a) Le courant Faradique  $\Delta I_F$ , b) le pic haut du  $I_F$

Nous remarquons que l'augmentation du courant limite  $I_{lim}$  en valeur absolue fait déplacer le courant faradique vers le domaine plus cathodique, ce qui conduit à la diminution de la quantité de charge faradique anodique si le courant faradique passe dans le domaine anodique (pour cet exemple il n'y a pas de passage anodique, car l'amplitude AC n'était pas suffisamment grande).

### 3.3.2.4.6 Effet des paramètres de Tafel ( $b_a$ , $b_{c,H_2O}$ )

Nous avons examiné l'effet des paramètres de Tafel sur  $I_F$  et  $Q_{a,F}$ . La figure (3.21) montre que  $Q_{a,F}$  croît avec la diminution de ces paramètres.



La figure (3.21) : Effet des coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_{c,H_2O}$  sur  $I_F$  et sur la quantité de charge impliquée pour une demi-vague anodique de  $I_F$



### 3.3.2.5 Cinétique en milieu aéré au régime DC (état stationnaire)

Dans un paragraphe précédent (3.3.1), nous avons étudié l'effet du redressement faradique sur la courbe de polarisation en absence de tout effet de chute ohmique.

Dans ce travail nous compléterons l'étude de l'impact du phénomène de redressement faradique sur la composante continue du courant faradique, en présence de chute ohmique pour une cinétique en milieu aéré.

Nous pouvons récrire l'équation (2.15) en présence de chute ohmique :

$$U(t) = E(t) + R_E \cdot I(t) = E(t) + R_E \cdot (I_F + I_{DL}) \text{ où } I_F = I_{a,F} + I_{c,F}$$

Alors, l'équation du courant faradique anodique peut être réécrite sous la forme :

$$I_{a,F}(t) = I_{corr} \exp[b_a \cdot (U_{PC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) - E_{corr} - R_E(I_{a,F} + I_{c,F} + I_{DL}))] \quad (\text{Eq 3.43})$$

Nous pouvons remarquer que le courant  $I_{a,F}$  se trouve également dans le terme à droite de l'équation. Cependant, il est possible de résoudre cette équation à l'aide de la fonction de Lambert W (appelé également Lambert oméga - Voir l'annexe (D)) [97]:

$$I_{a,F}(t) = \frac{\text{Lambert W}[b_a \cdot R_E \cdot I_{corr} \cdot \exp(b_a \cdot (U_{PC} - E_{corr})) \cdot \exp(b_a \cdot U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)) \cdot \exp(-b_a \cdot R_E I_{DL})]}{b_a \cdot R_E} \quad (\text{Eq 3.44})$$

Dans l'état stationnaire, il est bien connu que le courant capacitif devient zéro, alors :

$$\bar{I}_{DL} = 0$$

En comparaison avec l'équation (3.14), on peut récrire les équations (3.14), (3.25), et (3.26) de cinétique en milieu aéré, en prenant en compte l'effet de la résistance électrolyte :

**Remarque :** Rappelons que l'équation (3.44) est une expression simplifiée car, en toute rigueur, il faut tenir compte également le terme  $I_{c,F}$ .

$$\bar{I}_{a,F} = \frac{\text{Lambert W} \left\{ -b_a \cdot R_E \cdot I_{corr,a} \cdot \exp \left[ (-b_a \cdot (U_{PC} - E_{corr})) \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_a^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \right] \right\}}{b_a \cdot R_E} \quad (\text{Eq 3.45})$$

$$\bar{I}_{c,H_2O} = \frac{\text{Lambert W} \left\{ -b_{c,H_2O} \cdot R_E \cdot I_{corr,c,H_2O} \cdot \exp \left[ (-b_{c,H_2O} \cdot U_{PC}) \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_{c,H_2O}^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \right] \right\}}{b_{c,H_2O} \cdot R_E} \quad (\text{Eq 3.46})$$

$$\bar{I}_{c,O_2} = \frac{\text{Lambert W} \left\{ -b_{c,O_2} \cdot R_E \cdot I_{corr,c,O_2} \cdot C_{O_2} \cdot \exp \left[ (-b_{c,O_2} \cdot U_{PC}) \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_{c,O_2}^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right) \right] \right\}}{b_{c,O_2} \cdot R_E} \quad (\text{Eq 3.47})$$

Après avoir calculé le courant moyen cathodique et anodique sous perturbation AC, nous pouvons maintenant évaluer le courant moyen total faradique  $\bar{I}_{G,F}$  sous AC, où  $\bar{I}_{G,F}$  est la somme du courant moyen anodique et cathodique (voir l'équation 3.17) :

Nous avons maintenant une autre solution mathématique pour calculer la courbe de polarisation sous l'effet de  $\Delta U_{AC}$  en prenant en compte l'effet de chute ohmique.

La figure (3.22) représente l'effet  $\Delta U_{AC}$  sur la courbe de polarisation pour un système électrochimique correspondant approximativement au système Acier / NaCl 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH 5,7 avec les valeurs de paramètres suivantes :

$$I_{lim} = 25 \mu A \text{ cm}^{-2}, b_a = 36 \text{ V}^{-1}, b_{c,O_2} = b_{c,H_2O} = 19,2 \text{ V}^{-1}, R_E = 800 \text{ ohms}.$$

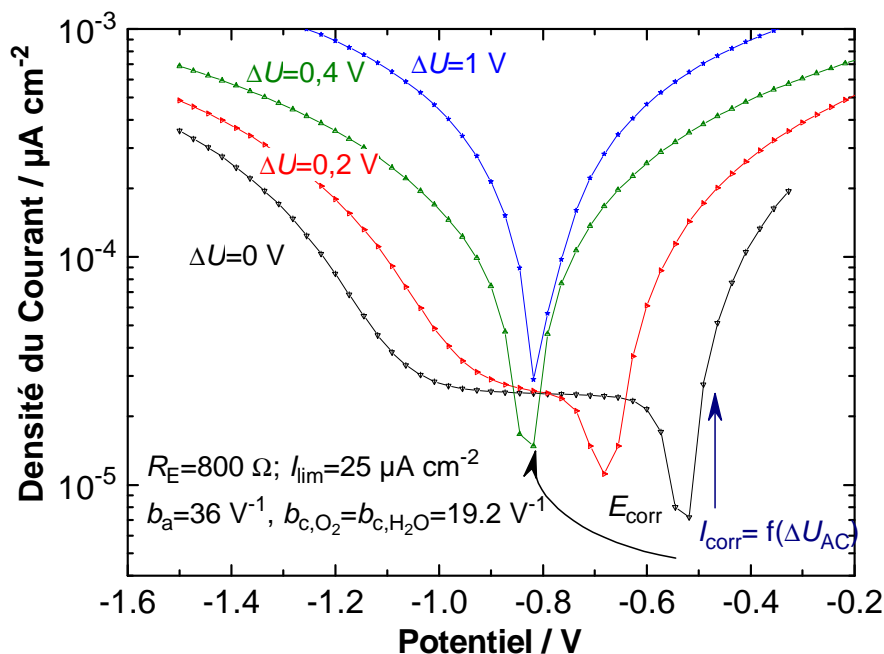


Figure (3.22) : Courbes (I-U) calculées en présence de  $\Delta U_{AC,ON}$

La figure (3.22) montre l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur les courbes de polarisation. Nous pouvons constater que le palier de diffusion d'oxygène disparaît quand l'amplitude de perturbation AC augmente, car le courant global moyen croît également en valeur absolue lorsque  $\Delta U_{AC}$  augmente. La même figure (3.22) montre également que le potentiel de courant global zéro (potentiel de corrosion moyen  $\bar{E}_{corr}$ ), en présence de la perturbation de potentiel alternative  $U_{AC}$ , se déplace vers des valeurs d'autant plus négatives que  $\Delta U_{AC}$  augmente pour  $\Delta U_{AC} \leq 0.8$  V.

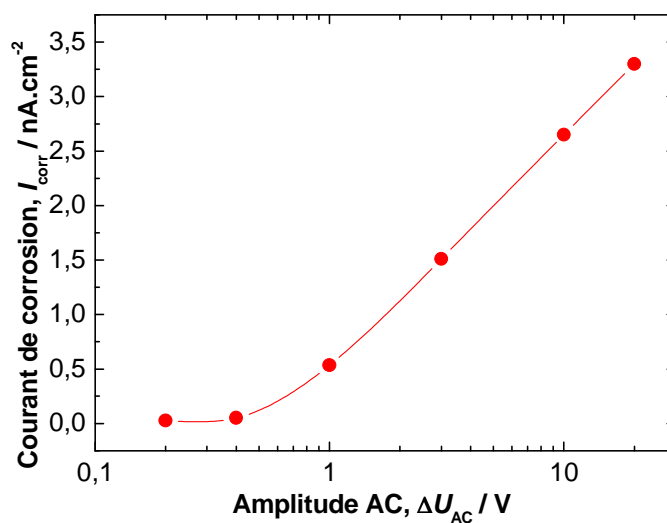


Figure (3.23) : Effet de l'amplitude de perturbation AC sur le courant de corrosion  $\bar{I}_{corr}$

Le courant de corrosion moyen  $\bar{I}_{corr}$  augmente, quant à lui, toujours avec l'accroissement de  $\Delta U_{AC}$  comme le montre la figure (3.23).

La figure (3.24) illustre le changement de potentiel de corrosion  $\bar{E}_{corr}$  en fonction de l'amplitude du signal AC pour deux cinétiques de corrosion AC en milieu non-aéré et aéré.

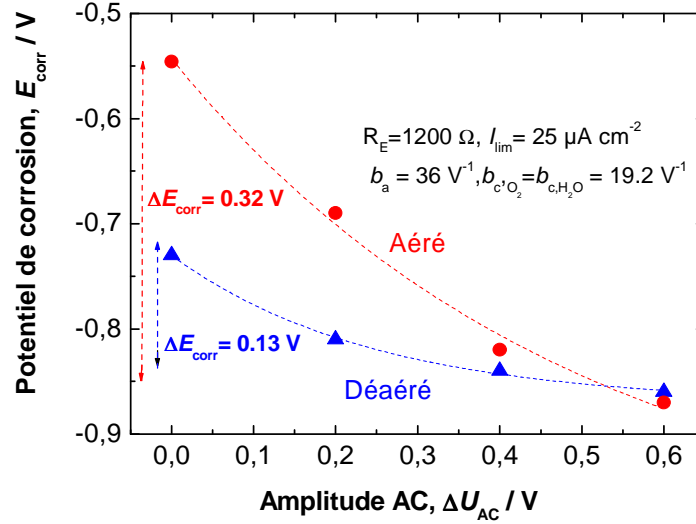


Figure (3.24): Décalage de  $\bar{E}_{corr}$  avec l'amplitude AC pour:

1- cinétique en milieu aéré 2- en milieu désaéré

Sur cette figure, nous pouvons constater que le déplacement de  $\bar{E}_{corr}$  est plus important lorsque le système électrochimique est contrôlé par une cinétique mixte (milieu aéré).

Maintenant, si on diminue la résistance d'électrolyte  $R_E$ , le courant moyen augmente et le décalage de  $\bar{E}_{corr}$  vers des valeurs plus cathodiques s'accroît aussi. La figure (3.25) montre l'effet de la résistance d'électrolyte  $R_E$  sur le décalage du potentiel de corrosion  $\bar{E}_{corr}$  pour  $\Delta U_{AC} = 0,2$  V.

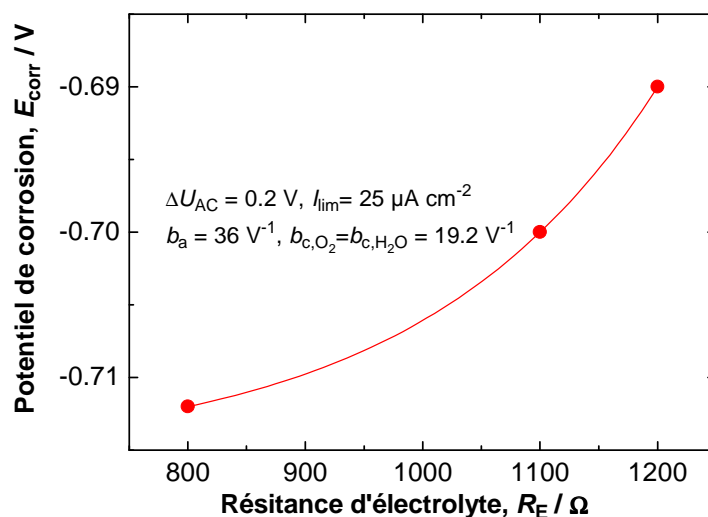


Figure (3.25) : Effet de résistance électrolyte sur  $\bar{E}_{corr}$

En conclusion, les calculs basés sur les modèles électrochimiques en régime DC (conditions stationnaires) ont montré que le courant faradique moyen en présence d'une perturbation AC :

- augmente avec l'amplitude de la perturbation alternative  $\Delta U_{AC}$
- croît avec les coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$  en valeur absolue
- s'intensifie lorsque la résistance d'électrolyte  $R_E$  diminue
- change selon le type de processus électrochimique se déroulant à l'interface (cinétique en milieu désaéré ou cinétique en milieu aéré).

# **CHAPITRE 4**

## **RESULTATS EXPERIMENTAUX**



Ce chapitre est consacré aux descriptions des résultats expérimentaux. Il se divise, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, en trois axes :

- Le redressement faradique, le processus directement lié à la corrosion AC par l'analyse harmonique en régime continu et en régime dynamique,
- L'acquisition simultanée de potentiel et de courant, afin d'évaluer la quantité d'électricité associée aux processus anodique et cathodique.
- La caractérisation des produits de corrosion par la spectroscopie Raman afin d'approfondir le mécanisme réactionnel de la corrosion AC.

## 4.1 Analyses harmoniques

Comme indiqué dans le chapitre précédent, la non-linéarité des systèmes électrochimiques est étroitement liée à la corrosion AC et à l'efficacité de la protection cathodique. Nous allons étudier ces deux aspects expérimentalement par :

- L'étude du phénomène de redressement faradique par la mesure du courant moyen en présence d'une perturbation AC, et sa caractérisation par le tracé des courbes de polarisation.
- L'étude des harmoniques supérieurs en présence d'une perturbation sinusoïdale de grande amplitude.

### 4.1.1 En régime continu : redressement faradique

Nous allons commencer cette étude avec des systèmes modèles pour vérifier les équations proposées dans le chapitre précédent pour le développement du modèle de la corrosion AC. Pour cela, nous avons choisi premièrement une diode, qui simule la loi de Tafel, c'est-à-dire le cas d'une cinétique électrochimique régie par l'énergie d'activation. Ensuite une électrode d'or où le processus anodique est absent dans le domaine de potentiel examiné. Les processus cathodiques sont composés de la réduction de l'oxygène dissous, réaction limitée par la diffusion, et du dégagement d'hydrogène obéissant à la loi de Tafel.

Les expériences consistent à mesurer le courant par voltamétrie avec un balayage linéaire de potentiel en présence de la perturbation de potentiel sinusoïdal. Nous acquérons alors un faisceau de courbes de polarisation  $I = f(U)$  ;  $I$  et  $U$  étant les valeurs moyennes définies par l'Eq. (3.1).



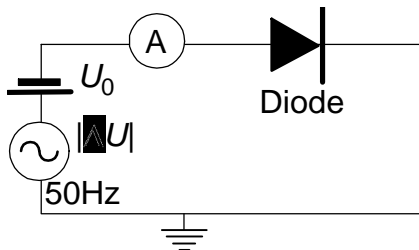
#### 4.1.1.1 Système modèle : diode

Nous avons établi dans le chapitre précédent, un modèle décrivant le redressement faradique d'un processus contrôlé par l'énergie d'activation (processus anodique et réduction de  $H_2O$ ), c'est-à-dire pour un courant obéissant à la loi exponentielle du potentiel (Eq. (3.14)). Or, une diode suit effectivement cette loi, ainsi elle simule la dissolution anodique. Nous allons vérifier alors expérimentalement la validité de cette approche théorique.

##### 4.1.1.1.1 Diode seule

Avec cet élément actif de circuit électrique, nous avons réalisé deux connexions différentes. La première (Figure 4.1a) permettra de vérifier l'Eq (3.14) alors qu'avec le circuit 4.1b, le rôle de la capacité de double couche  $C_{DL}$  ainsi que l'effet de la résistance de l'électrolyte  $R_E$  seront confrontés. Dans ce circuit,  $R$  ou  $C$  peut être omis pour vérifier le rôle de chacun. La diode utilisée est 1N4004. Ces circuits sont polarisés par une source de tension continue  $U_{DC}$  superposée d'un signal sinusoïdal  $U_{AC}$  à l'aide d'un potentiostat Solartron 1286.

(a)



(b)

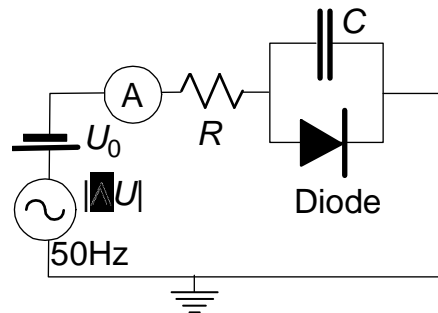


Figure (4.1) : Circuits électriques utilisés pour mesurer le courant moyen : diode 1N4004

Nous avons tracé un faisceau de courbes de polarisation à différentes amplitudes de potentiel alternatif  $\Delta U_{AC}$  avec le circuit (a). La figure (4.2) représente les résultats obtenus. Les caractéristiques  $(I, U)$  sont des droites dans un plan semi-logarithmique et pratiquement parallèles entre elles. La pente de ces droites, correspond au coefficient de Tafel  $b$ , il est égal à  $26,2 \text{ V}^{-1}$ .

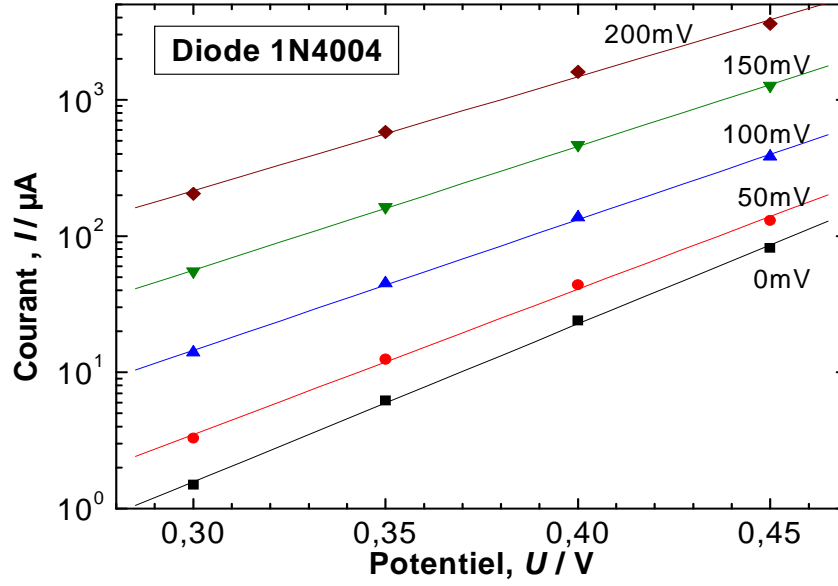


Figure (4.2) : Effet de l'amplitude du signal AC ( $V_{\text{eff}}$ ) sur le courant moyen de diode 1N4004

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3 (cinétique de milieu désaéré, partie anodique), le courant anodique moyen mesuré en présence d'une perturbation alternative peut être exprimé par l'Eq. (3.14):

$$\bar{I}_{a,F} = I_{a,0} \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_a^{2n} \cdot \Delta U_{AC}^{2n}}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \right)$$

La figure (4.3a) représente le redressement faradique calculé en fonction du nombre d'harmoniques paires pris en compte pour différentes valeurs de  $\Delta U_{AC}$ . On constate aisément que plus  $\Delta U_{AC}$  est grand, plus important est le redressement faradique. Nous pouvons remarquer également, sur la figure (4.3a) que l'harmonique d'ordre 2 est suffisant pour évaluer le redressement faradique quand  $\Delta U_{AC} = 50 \text{ mV}_{\text{eff}}$ , alors que les harmoniques jusqu'à l'ordre 10 sont nécessaires pour  $\Delta U_{AC} = 200 \text{ mV}_{\text{eff}}$ . La comparaison entre l'effet du redressement faradique en fonction de l'amplitude  $\Delta U_{AC}$  avec les résultats expérimentaux pour  $U_{DC} = 0,35 \text{ V}_{\text{eff}}$  est illustrée sur la figure (4.3b). Un bon accord entre les deux données confirme la validité de la démarche entreprise.

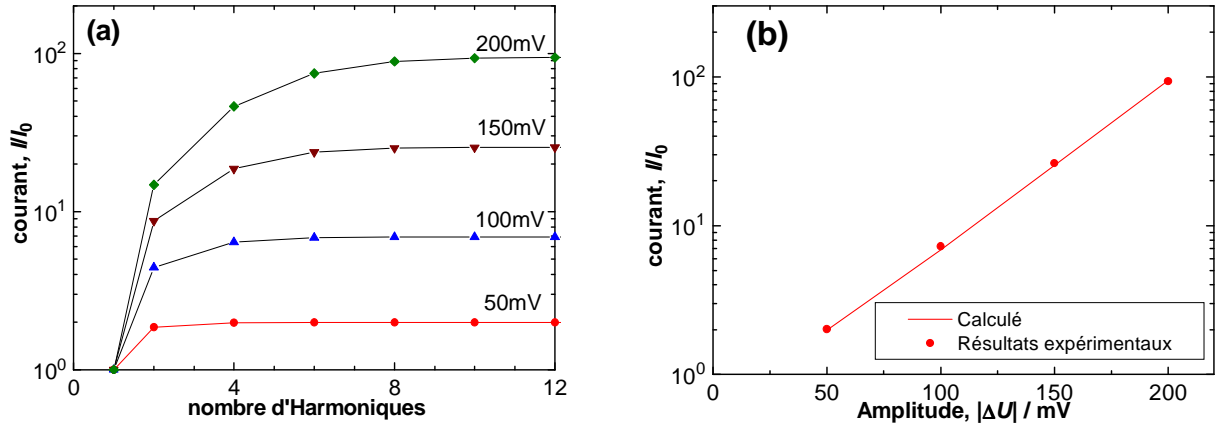


Figure (4.3) : Redressement faradique pour une diode 1N4004

(a) Nombre d'harmoniques nécessaires pour évaluer  $I_{\text{moy}}$  correctement

(b) Comparaison des données expérimentales et calculées.

#### 4.1.1.1.2 Un condensateur en parallèle avec une diode

Nous avons tracé la courbe de polarisation pour une diode placée en parallèle avec une capacité  $C$  de  $47 \mu\text{F}$  en omettant la résistance série  $R$ . Ce circuit correspond donc à la situation où la résistance d'électrolyte est négligeable. La figure (4.4) montre la comparaison de la courbe de polarisation en absence (cf. la figure 4.2) et en présence de la capacité de  $47 \mu\text{F}$ , représentative de la capacité de double couche d'un échantillon d'acier au carbone de  $1 \text{ cm}^2$  soumis à la corrosion AC.

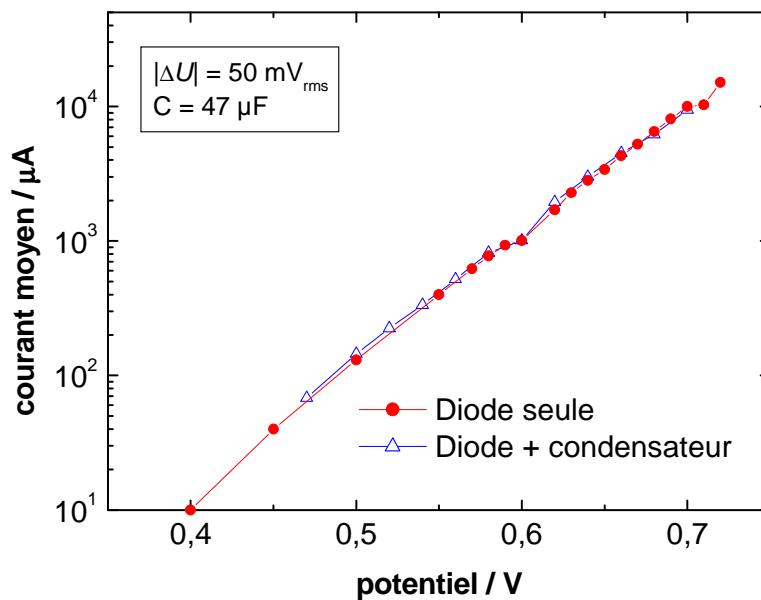


Figure 4.4 : Courbes de polarisation pour (1) une diode seule, (2) diode + condensateur

Cette figure montre clairement que le condensateur relié en parallèle avec la diode n'a aucun effet sur le courant stationnaire moyen. Rappelons qu'à l'état stationnaire, aucun courant, en principe, ne traverse le condensateur. C'est un résultat tout à fait attendu.

#### 4.1.1.1.3 Résistance + diode + condensateur

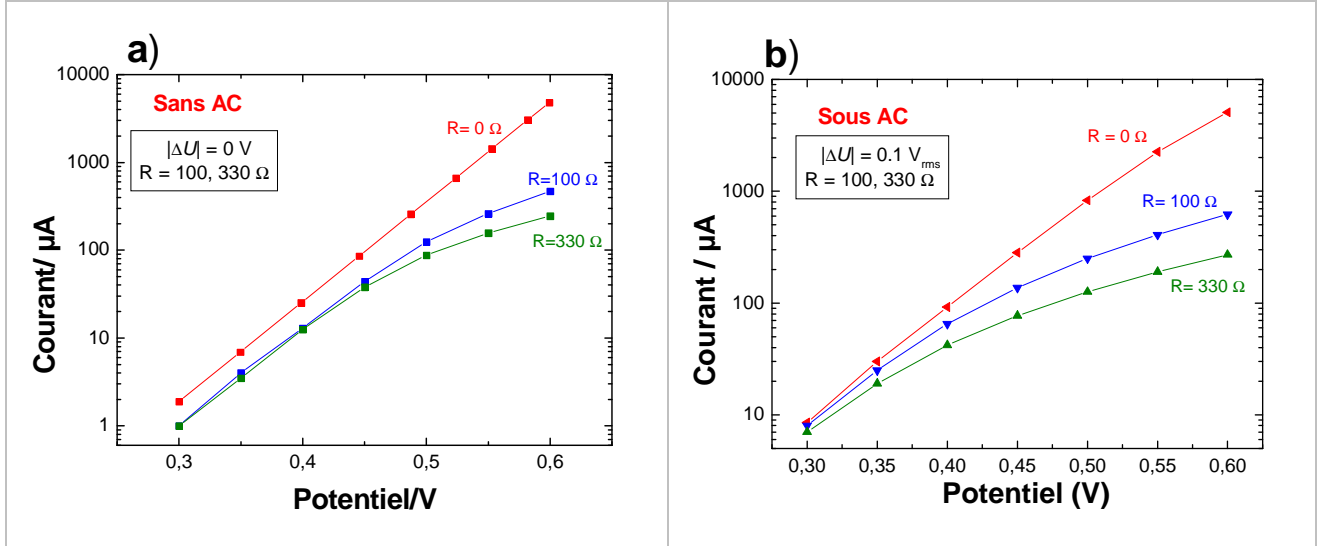


Figure 4.5 : Courbe  $I$ - $U$  expérimentale pour une diode+capacité+résistance  $R = 100, 330 \, \Omega$ . a) en absence de perturbation AC, b) en présence d'AC,  $\Delta U_{AC} = 0.14 \, V$

D'abord, nous avons tracé les courbes  $I$ - $U$  en absence de signal alternatif pour faciliter les analyses de résultats. En effet, le couplage résistance – condensateur va modifier l'effet du redressement faradique. La figure 4.5 représente la comparaison entre la courbe  $I$ - $U$  expérimentale pour une diode connectée avec deux résistances différentes (100 ou 330 ohms) en absence et en présence de perturbation AC.

En présence de signal AC, le calcul de chute ohmique permet de prendre en compte l'effet de la résistance sur l'amplitude du potentiel alternatif  $E$  (effectif) (diminution de cette amplitude lorsque la résistance augmente, toutes choses égales par ailleurs). Ceci revient à dire que la chute ohmique va diminuer la non-linéarité de la réponse en courant. Donc, nous pouvons déduire que plus la résistance série  $R$  est grande, plus petit est le courant de redressement faradique. Le système électrochimique devient plus linéaire avec l'accroissement de la résistance d'électrolyte.

La figure 4.6 montre la comparaison entre la courbe  $I$ - $E$  expérimentale et celle évaluée avec le calcul à l'aide de la fonction Lambert W. Malgré un léger écart systématique observé entre les deux données, la tendance est clairement reproduite. La divergence observée peut provenir de la difficulté de déterminer correctement la valeur moyenne en courant. En effet, en présence de

signal AC, le filtre interne du potentiostat est un simple circuit R-C qui peut induire une légère erreur.

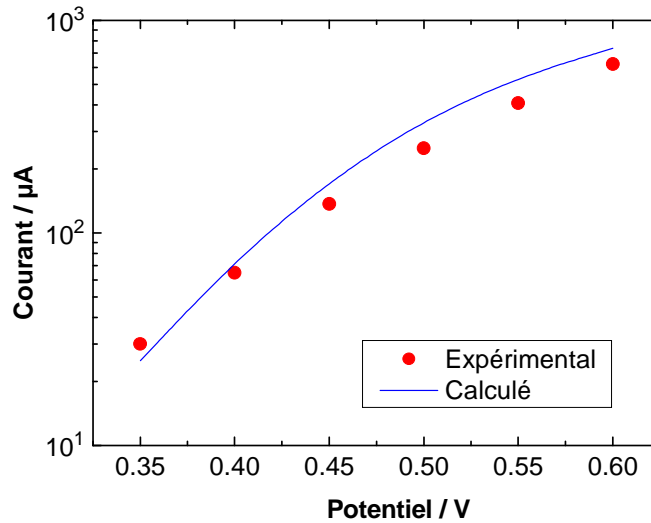


Figure (4.6) : Comparaison entre le résultat expérimental et celui calculé selon la fonction Lambert W : une diode,  $R = 100 \, \Omega$ ,  $C = 47 \, \mu F$ ,  $\Delta U_{AC} = 0.1 \, V_{eff}$

#### 4.1.1.2 Système modèle : Electrode d'or en milieu aéré

Pour l'étude du processus cathodique par un système modèle, nous avons utilisé une électrode d'or, pour laquelle le processus anodique est négligeable dans le domaine de potentiel considéré [98]. Comme signalé plus haut, le processus cathodique comporte deux composantes : la réduction de l'oxygène dissous, contrôlée par la diffusion à une surtension faible, et le dégagement d'hydrogène à une surtension élevée, obéissant la loi de Tafel.

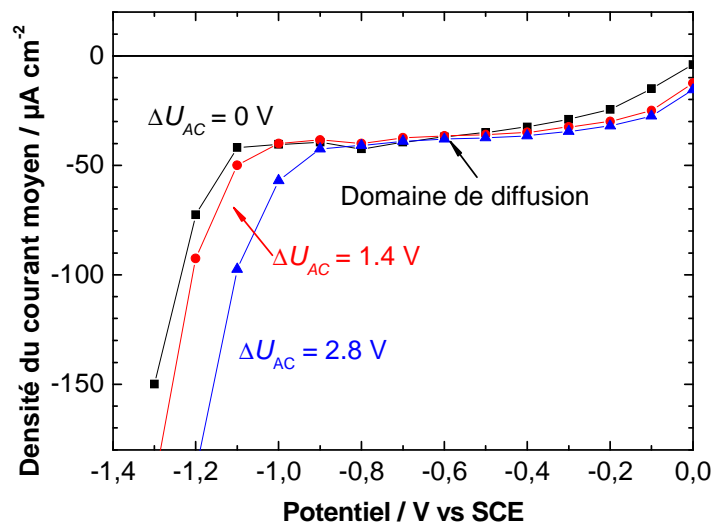


Figure (4.7) : Effet de  $\Delta U_{AC}$  sur le courant cathodique moyen ;  
Electrode d'or /Eau Evian

La figure (4.7) montre la courbe de polarisation d'une électrode plongée dans une solution d'eau d'Evian, pour trois amplitudes AC. Dans cette figure, nous pouvons constater que le courant moyen dans le domaine de diffusion d'O<sub>2</sub> reste sensiblement constant. Alors, il est important de noter que la perturbation de potentiel à 50 Hz est trop rapide pour modifier la concentration de l'O<sub>2</sub> dissous à l'interface or / eau d'Evian. En dehors de ce domaine, le courant moyen augmente en valeur absolue lorsque l'amplitude de la perturbation AC s'accroît. L'effet de redressement faradique apparaît clairement quand le courant suit la loi exponentielle en potentiel.

#### 4.1.1.3 Systèmes électrochimiques : Acier / eau souterraine artificielle

Le redressement faradique de deux systèmes modèles étant examiné, nous allons maintenant mesurer le redressement faradique de l'interface acier au carbone / eau souterraine artificielle. Nous allons examiner successivement trois paramètres importants qui vont déterminer la corrosion AC : l'amplitude de potentiel  $\Delta U_{AC}$ , la conductivité  $\kappa$  et le pH du milieu.

##### 4.1.1.3.1 Effet de $\Delta U_{AC}$

La figure (4.1) montre les courbes courant – potentiel obtenues en présence de signal AC sur l'électrode d'acier au carbone dans l'eau d'Evian [99]. Nous avons utilisé l'eau juste après l'ouverture de la bouteille pour minimiser l'effet du CO<sub>2</sub> ambiant.

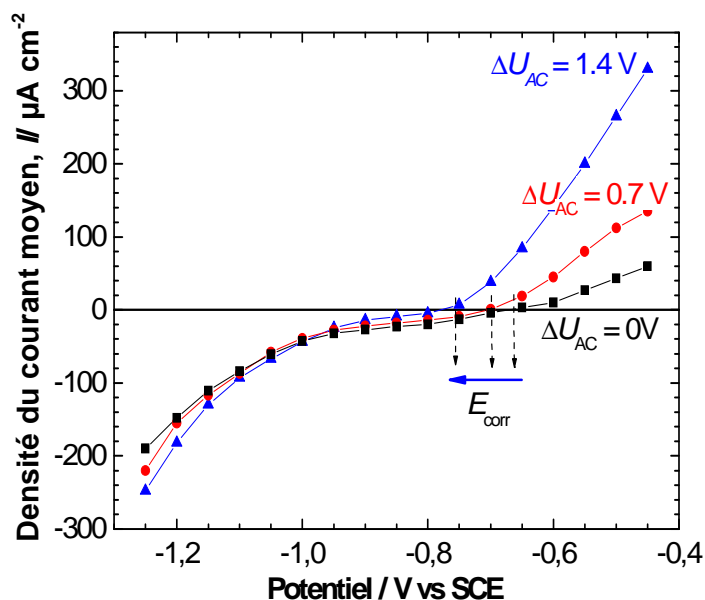


Figure (4.8) : Courbes (I-U) avec signal AC. Acier/ Eau d'Evian.  $f=50\text{Hz}$ , la vitesse de balayage,  $v= 17 \text{ m.s}^{-1}$

Nous constatons que le courant anodique moyen augmente avec l'amplitude de perturbation du potentiel  $U_{AC}$ . D'autre part, le courant cathodique moyen (en valeur absolue) dans le domaine du plateau de diffusion de l'oxygène diminue légèrement avec  $\Delta U_{AC}$  ceci pouvant être dû à l'effet du courant anodique. De ce fait, le potentiel du courant global zéro (potentiel de corrosion apparent  $\bar{E}_{corr}$ ) se déplace vers des valeurs plus négatives. La figure (4.9) montre le déplacement du potentiel de corrosion en fonction de l'amplitude du signal AC.

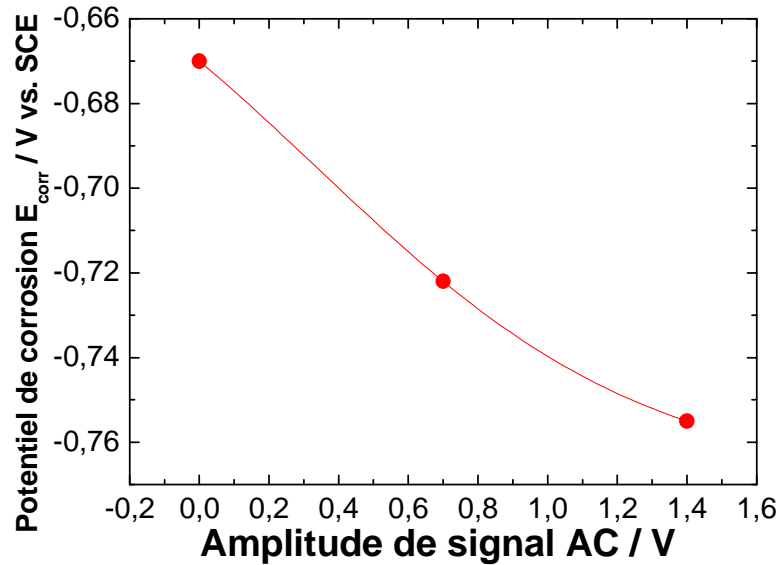


Figure (4.9) : Changement de  $E_{corr}$  en fonction de  $\Delta U_{AC}$ , Acier/ Eau d'Evian.  $f = 50\text{Hz}$

Les résultats présentés sur les figures (4.8 et 9) confirment donc les prévisions théoriques détaillées dans §3.3.1.2.

#### 4.1.1.3.2 Effet de la conductivité du milieu électrolytique, $\kappa$

La figure (4.10) montre l'effet de la conductivité d'électrolyte ( $\kappa$ ) sur la courbe de polarisation d'un système acier / solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

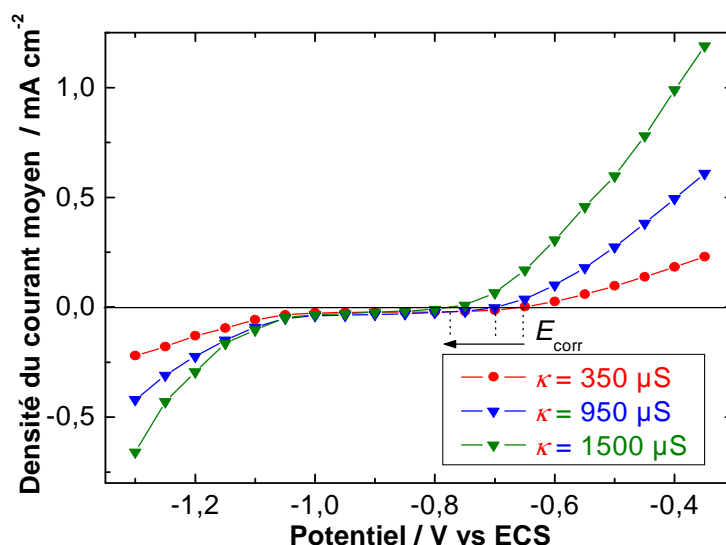


Figure (4.10) : Effet de la conductivité sur le redressement faradique : Acier /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Courbes (I-U) sous AC,  $\Delta U_{AC} = 1.4 \text{ V}$

Plus la solution est conductrice, plus le redressement faradique est important. Ce résultat confirme l'effet « linéarisant » de  $R_E$ .

L'influence de la conductivité du milieu en présence d'une perturbation de potentiel alternatif est présentée sur la figure (4.11a). Sur cette figure, nous pouvons constater que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  dépend de la conductivité du milieu alors que, le courant global étant nul pour cette valeur particulière du potentiel, la chute ohmique l'est également, et l'on pourrait penser que la conductivité ne devrait dans ces conditions pas avoir d'impact sur la valeur de ce potentiel. Ce résultat est la conséquence de l'effet individuel du redressement faradique sur les processus anodique et cathodique. La figure 4.11.b montre la variation du courant moyen en fonction de  $\kappa$  au potentiel  $U = -1.2 \text{ V}_{\text{ECS}}$  pour deux amplitudes  $\Delta U_{AC}$  différentes. Le redressement faradique augmente dans ce milieu avec  $\Delta U_{AC}$  comme nous l'avons vu sur la figure (4.8), mais également plus  $\kappa$  est grand, plus important est le courant moyen en valeur absolue.



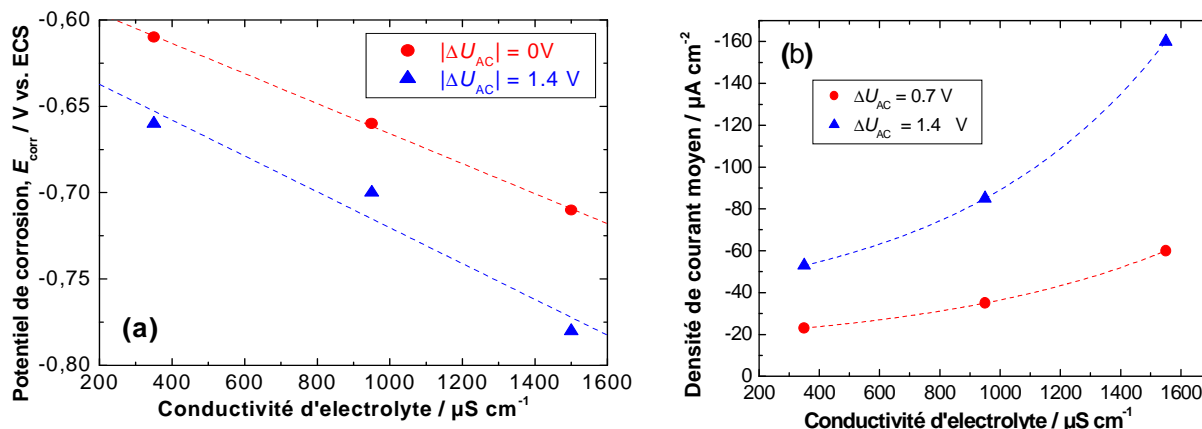


Figure (4.11) : Effet de la conductivité du milieu sur le redressement faradique  
(a) potentiel de corrosion ; (b) combiné à  $\Delta U_{\text{AC}}$  à  $U_{\text{PC}} = -1,2\text{ V vs ECS}$ .

La figure (4.12) représente deux courbes expérimentales de polarisation en solutions aqueuses respectivement de  $\text{NaNO}_3$  et de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , ces deux solutions ayant la même conductivité et le même pH en présence de la même  $\Delta U_{\text{AC}}$ . Les courbes sont identiques. Cette figure illustre l'importance jouée par la conductivité du milieu sur le redressement faradique, tandis que l'effet des cations a peu d'importance, pourvu qu'ils n'aient pas d'influence sur les processus électrochimiques interfaciaux, excepté donc, sans doute, le proton  $\text{H}^+$  dont l'influence sur la cinétique électrochimique (comme c'est souvent le cas en milieu aqueux) induit très probablement un impact intrinsèque sur le phénomène de corrosion AC, indépendamment de l'effet de la conductivité. Il faut rappeler également que nous n'avons pas observé la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  sur la surface de l'électrode immergée dans un plein bain. Ceci étant très probablement dû au fait que le transfert de masse (des ions  $\text{OH}^-$ ) en conditions de plein bain est suffisant pour éviter d'atteindre un pH interfacial égal au pH de saturation du carbonate de calcium. Il en ira très probablement différemment dans le cas d'un acier en contact avec le sol, pour lequel les conditions de transfert de masse à l'interface seront favorables à une plus forte montée du pH interfacial pour une même densité de courant cathodique. Enfin, certains anions peuvent intervenir dans la cinétique réactionnelle, notamment sur le processus anodique.

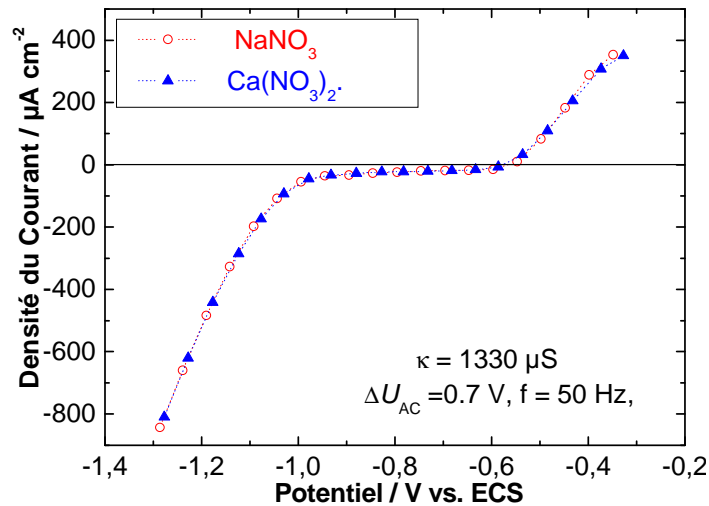


Figure (4.12) : Courbe de polarisation de l'acier dans  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{CaNO}_3$  ayant les mêmes pH, conductivité et  $\Delta U_{AC}$

#### 4.1.1.3.3 Effet du pH du milieu

La protection cathodique provoque une augmentation de la valeur du pH à la surface du métal, or le milieu peut devenir fortement alcalin dans certaines circonstances. La figure (4.13) montre l'effet du pH sur la courbe de polarisation en présence de  $\Delta U_{AC} = 1,4 \text{ V}$  pour une électrode d'acier immergée dans les solutions à base d'eau d'Evian mais à trois pH différents. La conductivité est maintenue presque constante alors que le pH est ajusté par ajout de solution de NaOH diluée.

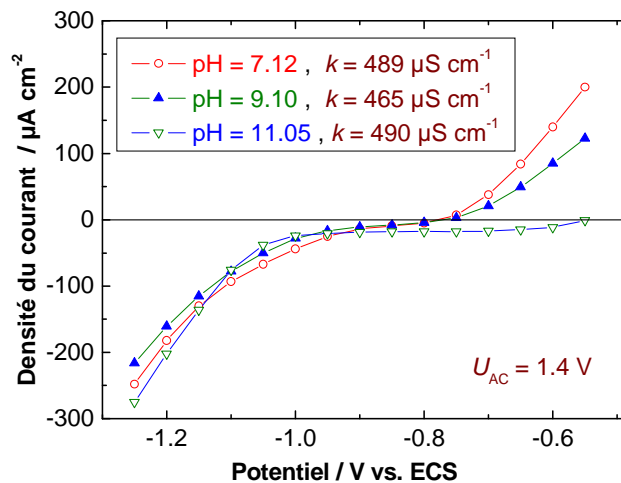


Figure (4.13) : Effet du pH sur le redressement faradique :  
acier au carbone / Eau d'Evian,  $\kappa \approx 490 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,  $U_{AC} = 1,4 \text{ V}$

Nous constatons que la densité du courant de la partie anodique diminue et celle cathodique croît (en valeur absolue) avec l'augmentation du pH du milieu pour le domaine de potentiel

étudié. En d'autres termes, l'augmentation du pH fait ralentir la dissolution du métal et accélère la réduction d'eau. Alors, globalement le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus anodiques.

Avec le temps, l'alcalinisation du milieu induit par le courant de protection cathodique sous régulation de potentiel, l'écart entre  $E_{\text{corr}}$  et  $U_{\text{PC}}$  va augmenter. Il faut rappeler également que dans un système réel, la conductivité et le pH sont étroitement liés : l'alcalinisation du milieu par l'effet de PC s'accompagnera nécessairement d'une augmentation de la conductivité. La figure (4.14) résume la dépendance de  $E_{\text{corr}}$  en fonction du pH.

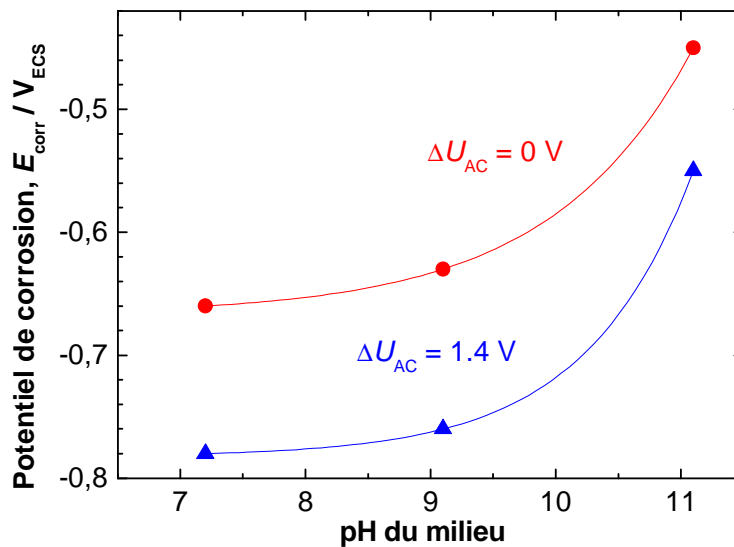


Figure (4.14) : Potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  en fonction du pH du milieu  
Eau d'Evian + NaOH pour deux valeurs de l'amplitude de perturbation

#### 4.1.2 Régime dynamique : harmoniques fondamental et supérieurs

Nous avons présenté le principe de l'analyse harmonique de la réponse en courant d'un système non-linéaire soumis à une perturbation de potentiel alternatif dans le chapitre 2 section 2.1.2.2. Les résultats expérimentaux obtenus sur l'interface électrochimique acier / eau souterraine simulée, seront présentés successivement dans ce paragraphe pour les harmoniques 1, 2 et 3 de la réponse en courant, puis la relation avec le redressement faradique sera examinée.

##### 4.1.2.1 Harmonique 1 (fondamental)

Nous allons vérifier l'effet de l'amplitude du potentiel AC sur la mesure à la fréquence fondamentale de la fonction de transfert (impédance) de l'interface étudiée soumise à la perturbation de potentiel AC. Cette mesure permettra, en plus, en prenant en compte la réponse

pour le signal de potentiel AC d'amplitude la plus faible, de déterminer la capacité de l'interface, une donnée essentielle pour l'exploitation ultérieure des données obtenues par l'acquisition simultanée de  $U_{AC}$  et  $I_{AC}$ .

Les mesures ont été effectuées à différentes amplitudes de potentiel AC  $\Delta U_{AC}$  ( $V_{eff}$ ) et pour plusieurs valeurs de potentiel de protection cathodique  $U_{PC}$ . Les spectres de la fonction de transfert obtenus pour  $U_{PC} = -0,9$  et  $-0,95 V_{ECS}$  sont présentés, à titre d'exemple, sur la figure (4.15) :

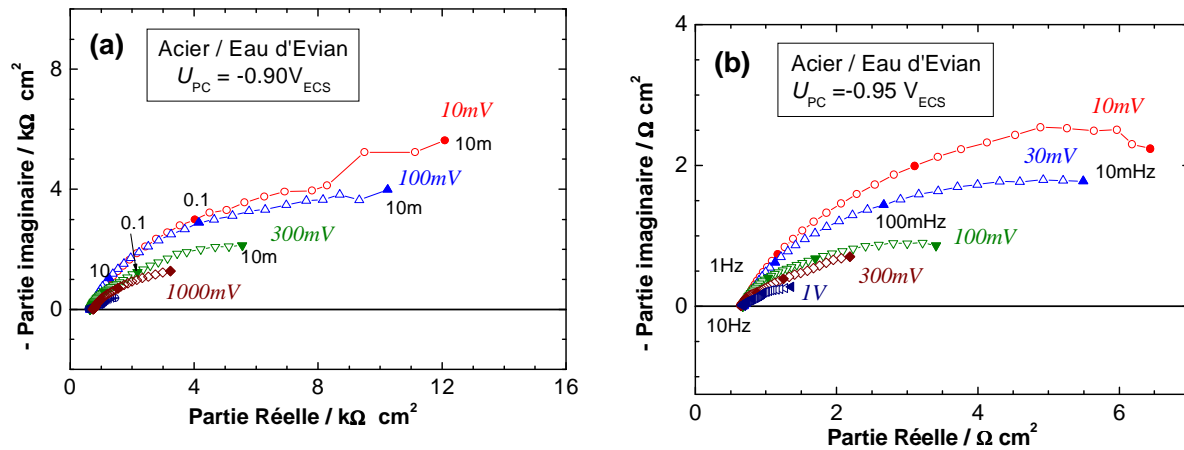


Fig. (4.15) : Harmoniques 1 pour des polarisations de  $-0.95$ , et  $-0.9 V_{ECS}$  ;  
 Acier au carbone / Eau d'Evian à différent amplitude de perturbation  $\Delta U_{AC}$  (efficace).

Ces deux diagrammes montrent que l'allure du diagramme dans le plan de Nyquist est similaire, une boucle capacitive aplatie. En revanche, nous pouvons constater que l'augmentation de l'amplitude du potentiel de perturbation fait diminuer le module de l'impédance, notamment dans le domaine des basses fréquences, et ceci quel que soit le potentiel de protection cathodique. Le spectre d'impédance ne peut donc être défini qu'avec une petite perturbation de potentiel. Toutefois, l'effet de l'amplitude est faible à des fréquences élevées, la capacité de double couche  $C_{DL}$  peut être déterminée aisément en situation d'essai même pour une amplitude de la perturbation AC appliquée relativement élevée. Pour l'illustrer, la figure (4.15c) montre la variation du module de l'harmonique fondamental de la fonction de transfert (impédance) après déduction de la chute ohmique (impact de la résistance d'électrolyte  $R_E$ ).

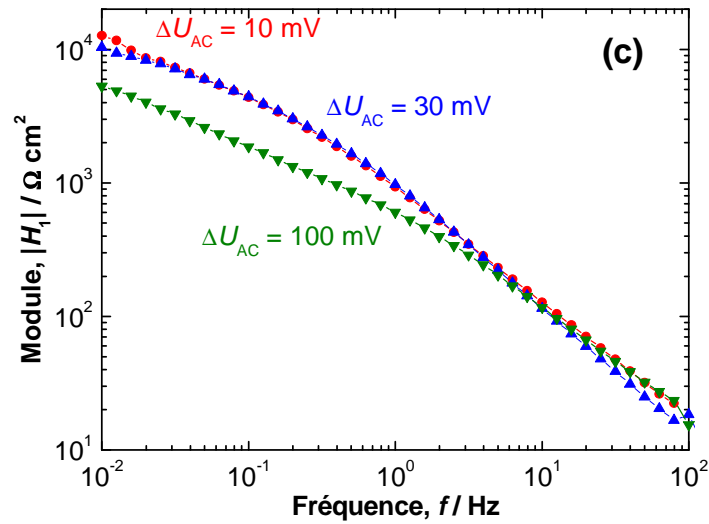


Fig (4.15c) : Module d'harmonique fondamentale à  $U_{PC} = -0.9$  VECS à différents  $\Delta U_{AC}$

Sur cette figure, nous constatons premièrement que la différence, en terme de module de l'impédance à la fréquence fondamentale, est faible à des fréquences élevées et deuxièmement que l'écart apparaît à une fréquence plus élevée quand  $U_{AC}$  augmente. La valeur de  $C_{DL}$  peut être déterminée avec une bonne précision, dans l'exemple présenté ici, sous réserve que  $\Delta U_{AC} \leq 100$  mV.

#### 4.1.2.2 Harmonique 2

Nous avons mesuré l'harmonique 2 de la réponse en courant pour différentes conditions en  $U_{AC}$ ,  $U_{PC}$ , conductivité du milieu... sous régulation de potentiel.

La figure (4.16a) représente l'harmonique 2 de la réponse en courant pour un système (Acier / 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl) à  $U_{PC} = -0,9$  V et  $\Delta U_{AC} = 1$  V<sub>eff</sub>:

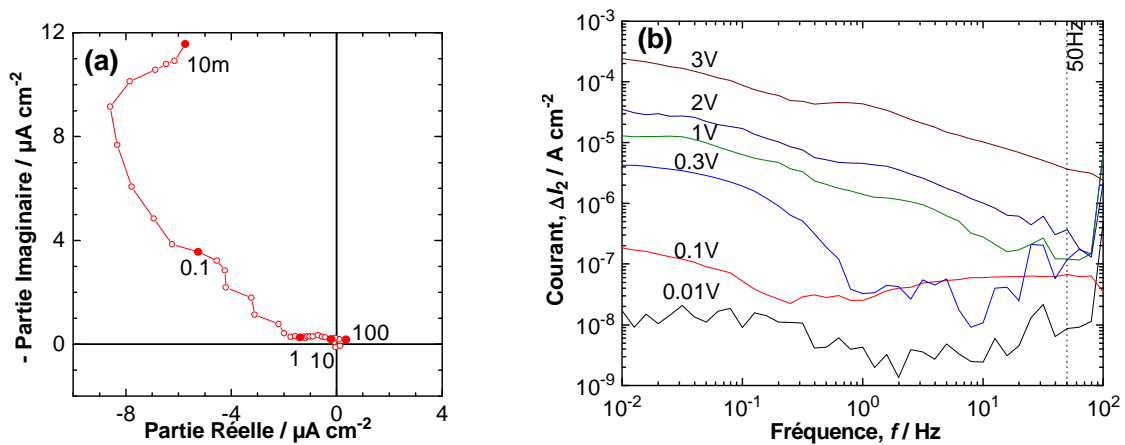


Figure (4.16) Harmoniques 2 de la réponse en courant (a)  $E = -0.9$  V<sub>ECS</sub> et  $\Delta U_{AC} = 1$  V<sub>eff</sub> ;

(b) diagramme de Bode pour  $E = -0.9$  V<sub>ECS</sub> pour différentes amplitudes  $U_{AC}$ .

Pour une perturbation  $\Delta U_{AC}$  de l'ordre de  $1 V_{eff}$ , le spectre représente un demi-cercle dans le plan de Nyquist. Le module est maximal autour de 0,1 à 0,01 Hz. Quand l'amplitude de la perturbation AC augmente (figure 4.16b), le module de l'harmonique 2 augmente. A 50 Hz, l'harmonique 2 est faible,  $I_2$  varie de  $10 \text{ nA cm}^{-2}$  à  $\Delta U_{AC} = 10 \text{ mV}_{eff}$  à  $4 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$  à  $\Delta U_{AC} = 3 V_{eff}$ . Ces petites valeurs d'harmonique 2 peuvent être expliquées par le fait que les processus cathodiques sont limités, à  $U_{PC}$  utilisé, par la diffusion d'oxygène. En effet, nous avons observé sur la figure (4.7) que le courant moyen dans le domaine de diffusion d' $O_2$  reste sensiblement constant.

L'effet de  $U_{PC}$  sur le module d'harmonique 2 est présenté dans la figure (4.17a et b) :

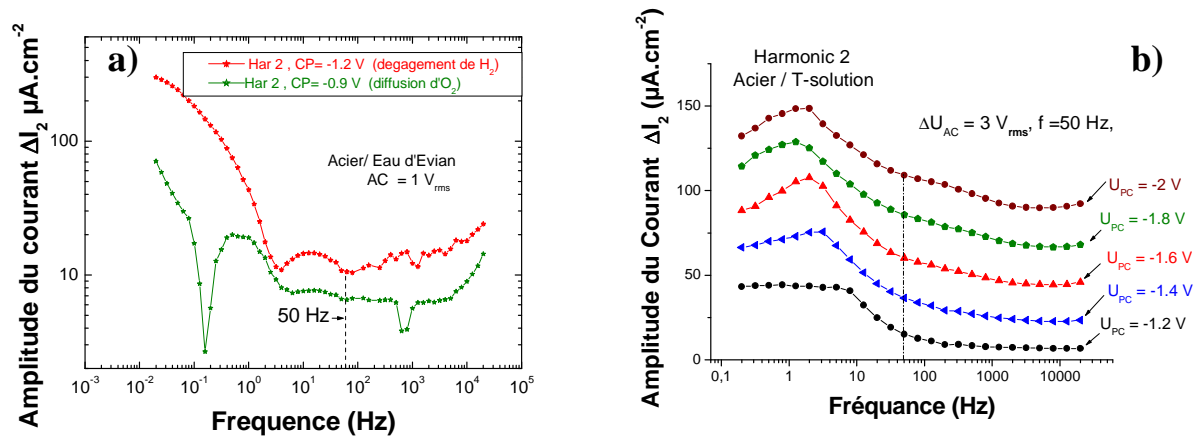
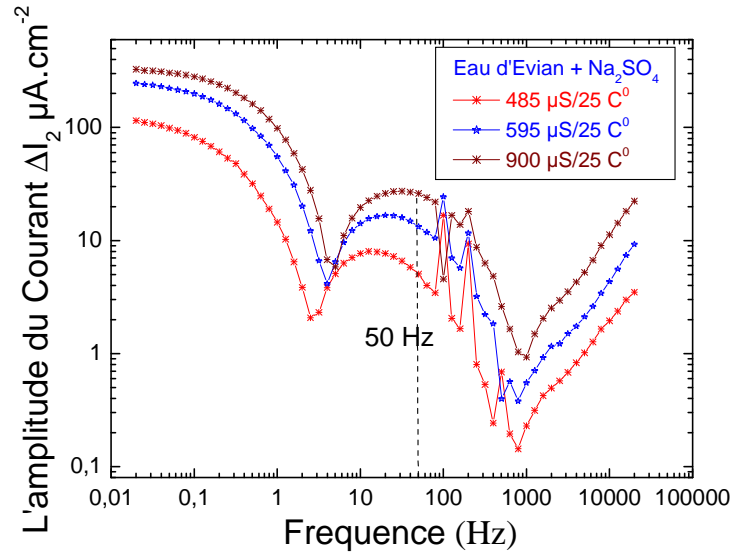


Figure (4.17) Effet de protection cathodique sur la mesure des harmoniques 2 dans le domaine de diffusion et réduction, Acier / Eau d'Evian,  $\Delta U_{AC} = 1 V_{eff}$

b) Acier / Solution-T,  $\Delta U_{AC} = 3 V_{eff}$

Nous constatons que l'amplitude de l'harmonique 2 de la réponse en courant reste faible dans le domaine de potentiel où le courant est limité par la diffusion d' $O_2$  ( $U_{PC} = -0.9 V_{ECS}$ ) alors qu'elle augmente régulièrement avec le niveau de protection cathodique lorsque l'on adopte des potentiels de polarisation  $U_{PC}$  allant au delà du palier de diffusion ( $U_{PC} \leq -1.2 V_{ECS}$ ).

Pour examiner l'effet de conductivité du milieu sur l'harmonique 2 de la réponse en courant, trois solutions d'eau Evian +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de différentes conductivités ont été préparées. La figure (4.18) montre que le courant l'amplitude du courant  $I_2$  croît avec la conductivité de milieu, ce qui confirme l'augmentation de la non-linéarité (redressement faradique) du système.



(4.18) Effet de la conductivité du milieu sur l'harmonique 2 de la réponse en courant,  $pH =$

$$7,1, \Delta U_{AC} = 1.4 V_{eff}$$

#### 4.1.2.3 Harmonique 3

Les spectres du troisième harmonique de la réponse en courant à une perturbation sinusoïdale d'une interface acier/ 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl sont présentés sur la figure (4.19).

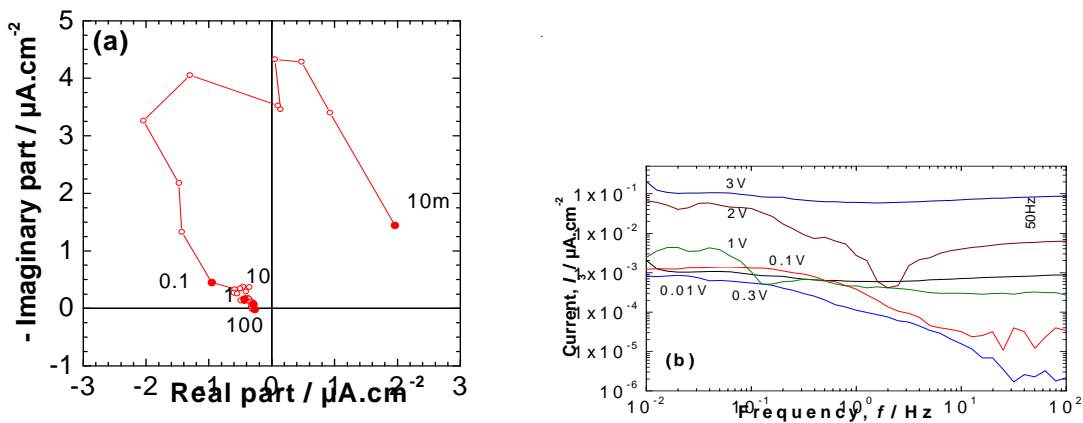
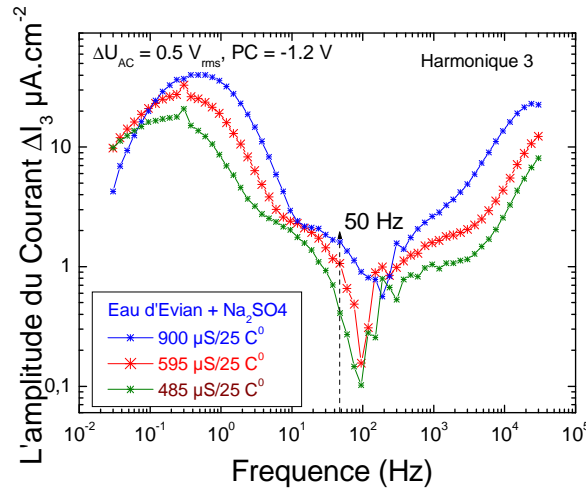


Figure (4.19) : Harmoniques 3 de la réponse en courant (a)  $U_{PC} = -0,9 V_{ECS}$  et  $\Delta U_{AC} = 1 V_{eff}$  ;

(b) A différentes valeurs de  $\Delta U_{AC}$  (en  $V_{eff}$ ) à  $U_{PC} = -0,9 V_{ECS}$ .

Le spectre de la troisième harmonique présente une allure similaire à celui de l'harmonique 2, mais l'amplitude de l'harmonique 2 est plus grande.

Des spectres de l'harmonique 3 obtenus pour trois solutions d'eau Evian + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de différentes conductivités sont tracés sur la figure (4.20).



(4.20) Effet de la conductivité du milieu sur la mesure de l'harmonique 3 de la réponse en courant

Cette figure montre l'augmentation d'amplitude d'harmonique 3 avec la conductivité du milieu pour  $\Delta U_{AC}$  donné. Ce résultat confirme, comme pour l'harmonique 2, une augmentation de la conductivité d'électrolyte rend le système moins linéaire, toutes choses égales par ailleurs.

#### 4.1.2.4 Harmoniques d'ordre pair et redressement faradique

##### 4.1.2.4.1 Système modèle avec une diode

Nous avons montré dans le chapitre 3 que les harmoniques d'ordre pair induisent une composante continue (redressement faradique). Ainsi, nous avons établi l'Eq. (3.9) à partir de l'analyse mathématique de la série de Fourier : (voir le paragraphe 3.2.3.2)

$$RF = -I_2 \cdot \sin(\varphi_2) + I_4 \cdot \sin(\varphi_4) - I_6 \cdot \sin(\varphi_6) \dots \quad (\text{Eq 3.9})$$

Il est très intéressant de vérifier expérimentalement cette prévision théorique. Dans ce but, nous avons mesuré des harmoniques 2, 4, 6 (module et déphasage sur le diagramme de Bode) de la réponse en courant d'un système constitué d'une diode, pour un potentiel stationnaire de 0,5 V et une amplitude de perturbation sinusoïdale  $\Delta U_{AC} = 0,05 \text{ V}_{\text{eff}}$ , puis nous avons calculé le redressement faradique en utilisant l'Eq. (3.9). Nous avons comparé cette valeur de redressement faradique avec le courant moyen mesuré sur la même diode et dans les mêmes conditions de potentiels stationnaire et alternatif. La figure (4.21) représente les harmoniques 2, 4 et 6 de la réponse en courant du système :



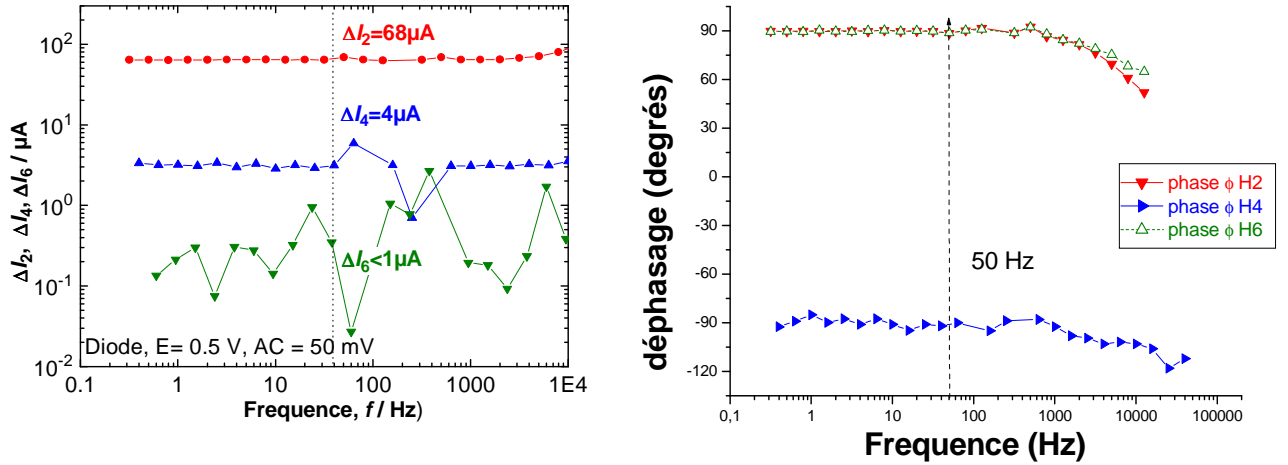


Figure (4.21) Harmoniques 2, 4 et 6 ; Diode,  $U_{DC} = -0,5 \text{ V}$  et  $\Delta U_{AC} = 50 \text{ mV}_{\text{eff}}$

Sur ce diagramme nous pouvons relever que, les modules des harmoniques 2, 4 et 6 à 50 Hz sont successivement (68 ; 4 et <1  $\mu\text{A}$ ) et les déphasages sont (90 ; -90 et 90 degrés).

L'application de l'Eq. (3.9) donne :

$$RF \approx 68 \cdot \sin(90^\circ) + 4 \cdot \sin(-90^\circ) - 0,8 \cdot \sin(90^\circ) = 73 \text{ } (\mu\text{A})$$

Avec la courbe de polarisation de la même diode, le redressement faradique induit à  $U_{DC} = 0,5 \text{ V}$  par sur  $\Delta U_{AC} = 0,05 \text{ V}_{\text{eff}}$  à 50 Hz, est calculé par la différence entre le courant moyen en présence et en absence de signal AC.

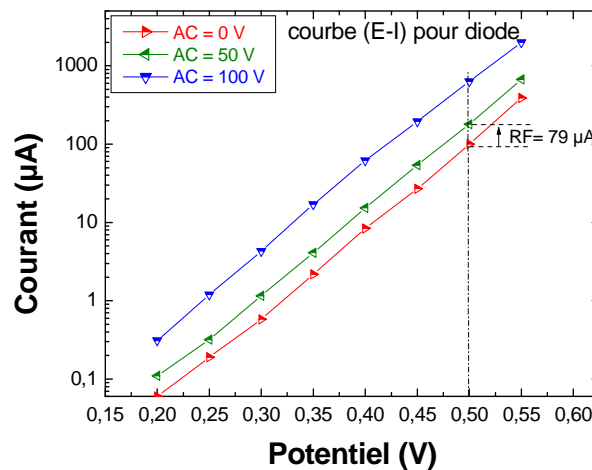


Figure (4.22) : Courbe (E, I) pour une diode sous signal AC

Selon la figure (4.22) le redressement faradique est de 79  $\mu\text{A}$ , proche de celui calculé par l'Eq. (3.9). Compte tenu de l'incertitude de mesure de courant moyen, ce résultat démontre clairement la validité de l'approche théorique.

#### 4.1.2.4.2 Systèmes électrochimiques : Critère sur $U_{PC}$ pour $U_{AC}$ donnée

Nous avons vérifié que la mesure d'harmoniques d'ordre paire permet d'évaluer le redressement faradique. Ainsi, si nous admettons que toute la composante continue du courant anodique est uniquement attribuable à la dissolution de l'acier, alors nous pouvons évaluer le courant de dissolution sous PC par l'analyse harmonique. Admettons tout d'abord que le courant de dissolution acceptable d'une structure sous protection cathodique soit la perte d'épaisseur de l'acier de 0,1 mm en un siècle. Alors, la loi de Faraday et la densité spécifique du fer permettent de fixer le seuil de la densité de courant à environ  $1 \mu A cm^{-2}$ .

A partir de la courbe  $I - U$ , nous pouvons estimer le courant de corrosion,  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$ . La figure (4.23) illustre la courbe de polarisation en absence et en présence de la perturbation AC.

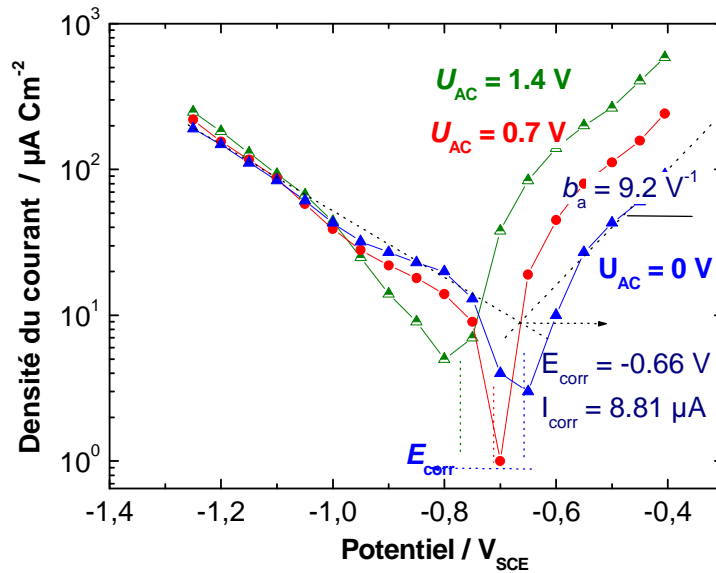


Figure (4.23) : Courbes ( $\log(I)-U$ ) en présence de signal AC. Acier / Eau d'Evian.  $f=50Hz$ ,  
Vitesse de balayage,  $v=17 mV s^{-1}$

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus à partir de cette figure.

Tableau (4.1) : Valeurs de  $I_{corr,AC}$ ,  $E_{corr,AC}$  pour différents  $\Delta U_{AC}$

$U_{AC} / V$	$E_{corr} / V_{ECS}$	$I_{corr} / \mu A cm^{-2}$
0	-0,66	8,81
0.7	-0,722	16,2
1.4	-0,775	19,6

Le coefficient de Tafel  $b_a$  est dans les trois cas présentés ici, égal à  $9,2 \text{ V}^{-1}$ .

Nous allons appliquer la loi de Tafel pour calculer le courant de dissolution du métal  $I_{\text{dis,AC}}$  :

$$I_{\text{dis,AC}} = I_{\text{corr,AC}} \cdot \exp(b_a \cdot (E_{\text{PC}} - E_{\text{corr,AC}})) \quad (\text{Eq 4.11})$$

Où  $I_{\text{corr,AC}}$ ,  $E_{\text{corr,AC}}$  sont respectivement la densité du courant de corrosion, et le potentiel de corrosion pour une amplitude AC donnée.

En appliquant l'équation (4.11), nous pouvons tracer la figure (4.24) qui représente le domaine de la protection cathodique efficace, c'est-à-dire celle qui, d'après la définition retenue, assure une vitesse de corrosion de moins de  $1 \mu\text{m} / \text{an}$  (le courant de dissolution du métal doit être moins de  $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) pour plusieurs amplitudes de perturbation alternative.

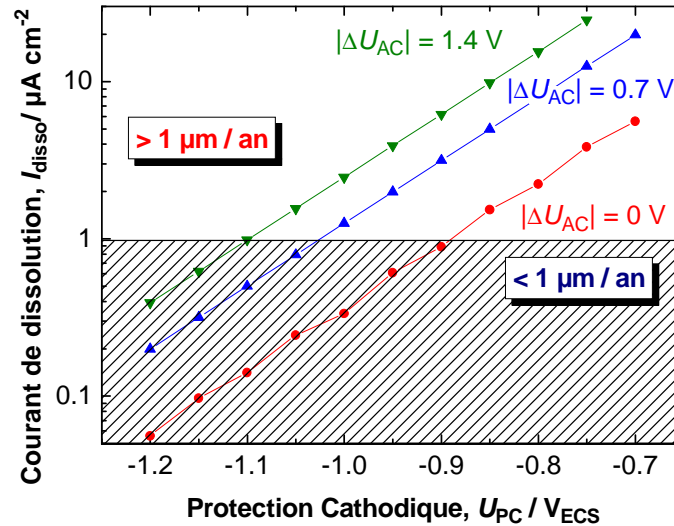


Figure (4.24) : Critère sur le domaine de protection ( $I_{\text{dis,AC}} < 1 \mu\text{A}$  de  $U_{\text{PC}}$  pour  $\Delta U_{\text{AC}}$  donné

Nous constatons que l'augmentation du potentiel de PC (en valeur absolue) est nécessaire sous la perturbation AC pour assurer une vitesse de corrosion acceptable ( $< 1 \mu\text{m}/\text{an}$ ). Cette figure montre que  $U_{\text{PC}} = -0,89 \text{ V}_{\text{ECS}}$  est suffisant en absence de AC, alors que  $U_{\text{PC}} < -1,03$  et  $-1,10 \text{ V}_{\text{ECS}}$  est nécessaire quand  $\Delta U_{\text{AC}}$  est égal respectivement à  $0,7$  et  $1,4 \text{ V}$ .

### 4.1.3 Sommaire sur la mesure des harmoniques

Nous allons résumer les effets majeurs observés expérimentalement par l'analyse harmonique pour les régimes stationnaire et dynamique.

#### 4.1.3.1 Régime stationnaire :

- La non-linéarité de la réponse en courant à une perturbation sinusoïdale de grande amplitude induit une composante continue : le redressement faradique ; il est la somme des parties continues induites par les harmoniques d'ordre pair.
- Plus l'amplitude du signal AC est grande, plus le nombre d'harmoniques à considérer est élevé pour évaluer correctement l'importance du redressement faradique.
- Plus l'amplitude de perturbation AC et la conductivité du milieu sont grandes, plus le redressement faradique est important et plus le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs plus négatives. Ainsi, la protection cathodique devient moins efficace.
- L'augmentation du pH du milieu à conductivité constante fait diminuer le courant moyen anodique et cathodique et  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers des valeurs plus anodiques.
- Le décalage de  $E_{\text{corr}}$  est plus grand dans les milieux aérés où la réduction de l'oxygène dissous, limitée par la diffusion convective, détermine le courant cathodique global.
- La chute ohmique fait diminuer la non-linéarité de la réponse en courant.
- Le redressement faradique ne dépend pas de la présence de la capacité de double couche  $C_{\text{DL}}$ .
- Les cations (ex :  $\text{Na}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ....) excepté  $\text{H}^+$  n'ont pas d'effet sur le redressement faradique, tant que la modification du pH interfacial ne vient pas provoquer de précipitation de sels insolubles (tels que  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$ ).
- Nous pouvons évaluer, tant que l'on reste dans le cadre de cette analyse « statique » en conditions supposées stationnaires, à l'aide de courbes de polarisation en présence de perturbation AC, le potentiel  $U_{\text{PC}}$  nécessaire pour assurer la durabilité de l'installation.

#### 4.1.3.2 Régime dynamique

- Le module du fondamental de la fonction de transfert (impédance) diminue avec l'amplitude de tension alternative  $U_{\text{AC}}$ . L'impédance ne peut être définie que pour  $\Delta U_{\text{AC}} \leq 10\text{mV}$ .
- L'harmonique 2 dépend de la cinétique de réaction (il est plus petit pour la diffusion d'oxygène).
- L'harmonique 3 varie de même façon que l'harmonique 2, mais son amplitude est plus petite.

## 4.2 Acquisition simultanée de potentiel et de courant

En présence d'un signal AC de grande amplitude, le courant devient alternativement anodique et cathodique. Comme nous l'avons indiqué plus haut, ce courant alternatif peut être scindé en deux composantes, charge de la capacité à l'interface (composante non faradique) et la composante directement associée aux processus électrochimiques (composante faradique). Pour séparer les deux composantes, cependant, il faut acquérir simultanément les deux signaux,  $U(t)$  et  $I(t)$  suffisamment rapidement. Un programme de gestions expérimentales et un autre pour les traitements des données spécifiques ont été spécialement développés au laboratoire. Pour la gestion expérimentale les deux grandeurs  $U(t)$  et  $I(t)$  sont mesurées, de façon synchrone à chaque 50  $\mu$ s. Pour les traitements spécifiques, un traitement visant à évaluer l'excursion anodique du courant faradique  $I_{a,F}$  a été développé, car ce paramètre pourrait avoir une conséquence directe sur le processus de corrosion (cf. Chapitre 3).

### 4.2.1 Traitement des signaux enregistrés

Le principe du traitement des signaux est décrit dans le chapitre 2 (§2.1.4). Cependant, il est apparu que le bruit électrique contenu dans les deux signaux rend l'analyse quantitative délicate, surtout pour une petite amplitude de signal AC. Alors, avant de présenter les résultats expérimentaux, nous décrivons brièvement les différents traitements de signaux utilisés.

#### 4.2.1.1 Ajustement de paramètres

Pour un lissage fin de  $U(t)$  et  $I(t)$ , nous avons utilisé l'ajustement de paramètres selon les Eqs (3.6 et 7). Le signal de potentiel est considéré purement sinusoïdal.

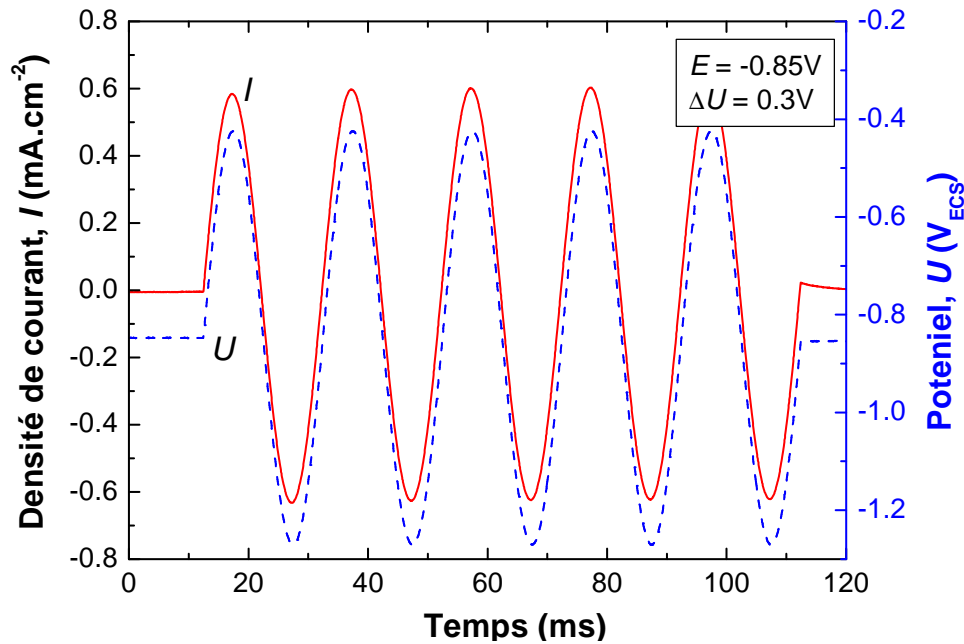
$$U_{AJST} = U_{PC} + \Delta U_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Eq. (4.2)}$$

$$I_{AJST} = I_{DC} + I_1 \cdot \sin(\omega \cdot t - \varphi_1) + I_2 \cdot \sin(2 \cdot \omega \cdot t - \varphi_2) + I_3 \cdot \sin(3 \cdot \omega \cdot t - \varphi_3) \quad \text{Eq (4.3)}$$

Dans cette étude, il est apparu que la réponse en courant est correctement reproduite avec seulement les trois premiers harmoniques. En effet, à 50 Hz, et tant que l'amplitude de la perturbation sinusoïdale n'est pas trop importante, de sorte que l'on reste dans le régime de courant limité par la diffusion, le système est relativement linéaire comme nous avons présenté ci-dessus (§4.1.2).

Le potentiel est maintenu à  $U_0$  tout au long de l'expérience. Les enregistrements des deux signaux commencent 15 ms avant la superposition de  $U_{AC}$  afin de vérifier les valeurs stationnaires de  $U_{DC}$  et  $I_{DC}$ . Ensuite  $U_{AC}$  est superposée pendant 5 cycles.

La figure (4.25) montre à titre d'exemple les deux signaux obtenus pour  $\Delta U_{AC} = 0,3 V_{eff}$ .



La figure (4.25) :  $U(t)$  et  $I(t)$  enregistrés.  $U_{PC} = -0,85V_{ECS}$ ,  $\Delta U_{AC} = 0,3V_{eff}$ ,  $f = 50 Hz$ ,

*Electrode d'acier au carbone dans l'eau d'Evian*

Nous pouvons noter un transitoire sur la réponse en courant à la fin de la perturbation ( $t > 115$  ms), mais l'observation attentive de la courbe en  $I(t)$  révèle que le même type de transitoire existe également pour le démarrage. C'est pourquoi, nous nous sommes limités à utiliser en général, le traitement des signaux sur les deuxième et troisième cycles.

Les ajustements de paramètres de  $U(t)$  et  $I(t)$  ont été effectués avec le logiciel « Origin : OriginLab » avec la fonction définie par nous mêmes. La figure (4.26) montre un exemple d'ajustement de paramètres pour  $I(t)$ . Pour ce calcul, la valeur de pulsation «  $\omega$  » est celle déterminée par l'analyse de  $U(t)$  et l'on vérifie qu'elle est bien conforme à la fréquence de perturbation de 50 Hz retenue (soit  $314.16 \text{ rad s}^{-1}$ ).

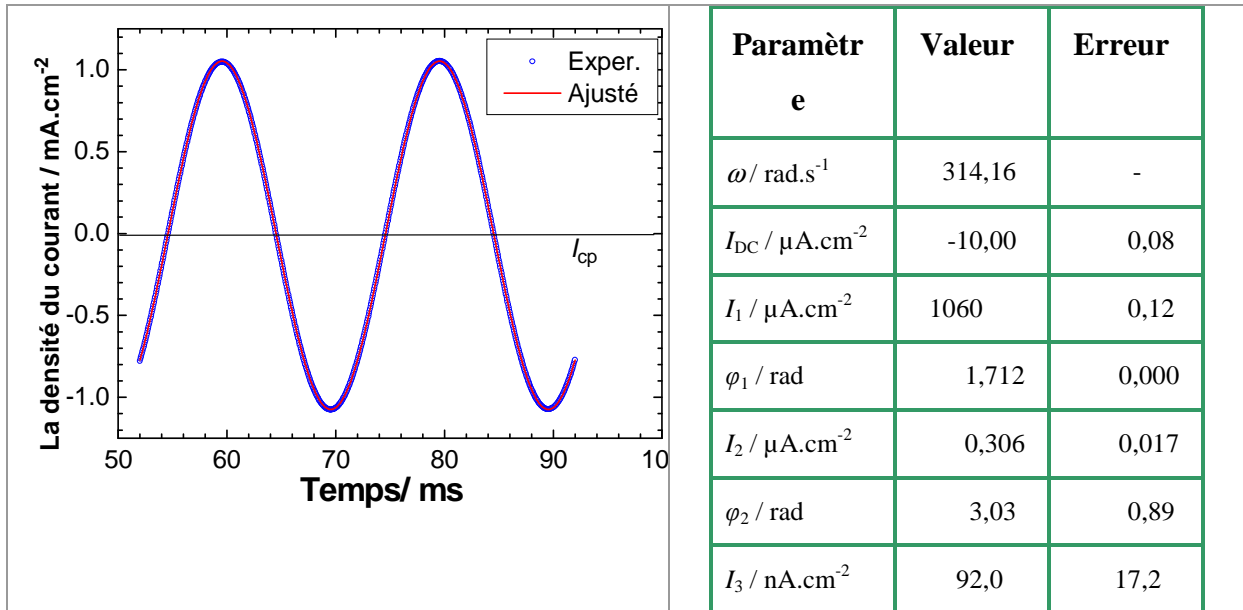


Figure (4.26): Ajustement du courant enregistré par l'analyse harmonique jusqu'au troisième ordre. Acier / 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl ;  $U_{PC} = -0,9 \text{ V}_{ECS}$ ;  $\Delta U_{AC} = 0,5 \text{ V}_{eff}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$ .

Les valeurs de  $I_2$  et  $I_3$  sont en accord avec les mesures des harmoniques 2 et 3 présentées ci-dessus. Elles sont beaucoup plus petites que  $I_1$  ce qui confirme également la réponse relativement linéaire du système régi par le courant limite de diffusion.

#### 4.2.1.2 Correction de chute ohmique, $R_E \cdot I$

Nous rappelons que le courant global  $I_G (\equiv I(t))$  observé peut être scindé en deux termes (Eq 1.8) :

$$I(t) \equiv I(t) = I_F + C_{DL} \frac{dE(t)}{dt}$$

Pour évaluer le courant faradique  $I_F$ , il faut donc connaître les valeurs expérimentales de  $C_{DL}$  et la résistance d'électrolyte  $R_E$ , en plus des deux données enregistrées  $I(t)$  et  $U(t)$ .

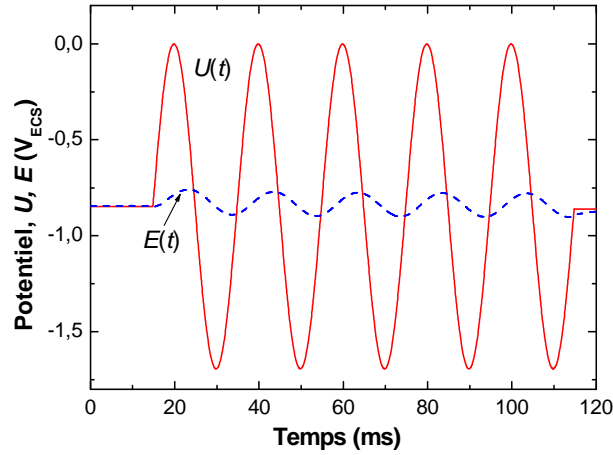
Pour évaluer le potentiel à l'interface  $E(t)$ , il faut corriger la chute ohmique par l'Eq. (2.15) :

$$E(t) = U(t) - R_E \cdot I(t)$$

Les milieux utilisés étant dilués, la dissolution du fer pendant l'acquisition des données modifie la conductivité des solutions utilisées, c'est-à-dire que  $R_E$  varie avec le temps d'essai. Or, les diagrammes d'impédance expérimentaux (Figure 4.15) montrent que la fréquence de 1 kHz est suffisamment élevée pour assimiler le module de l'impédance à la résistance d'électrolyte. A partir des valeurs moyennes de  $|\Delta I|$  et  $|\Delta U|$  entre le second et le quatrième cycle, nous avons estimé la résistance d'électrolyte  $R_E$  :

$$R_E = \frac{|\Delta U|_{1\text{kHz}}}{|\Delta I|_{1\text{kHz}}} \quad \text{Eq. (4.4)}$$

La figure (4.27) montre  $U(t)$  expérimental et  $E(t)$  calculé.



La figure (4.27) : Correction de chute ohmique cf. Eq. (3.28)

Nous pouvons constater sur cette figure que le rapport entre les deux grandeurs est :

$$\frac{|\Delta E(t)|}{|\Delta U(t)|} \approx 0,15$$

Le terme de la chute ohmique, que nous pouvons déduire du spectre d'impédance électrochimique est majoritaire sur le potentiel appliqué dans un milieu peu conducteur comme  $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

#### 4.2.1.3 Capacité de double couche, $C_{DL}$

Les spectres d'impédance (c'est-à-dire ceux obtenus à  $\Delta U_{AC} = 10 \text{ mV}$ ) sont représentés par le circuit électrique équivalent illustré sur la figure 4.28b :



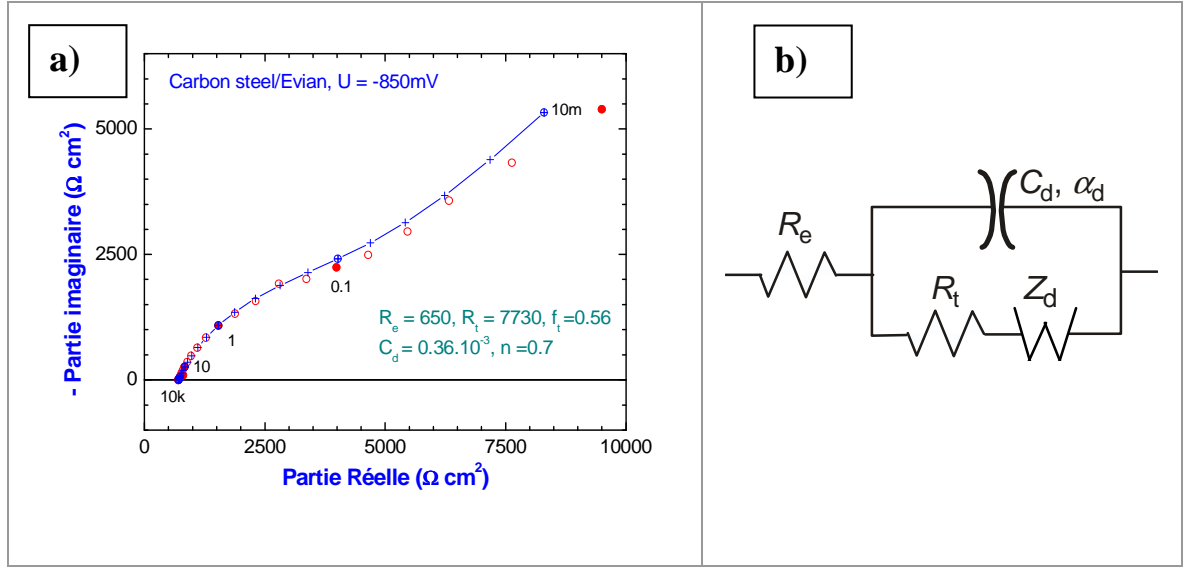


Fig. (4.28) : Spectre d'impédance ; Acier au carbone / Eau d'Evian,  $U_{PC} = -0,85 V_{ECS}$  :

a) spectres expérimental et ajusté par une méthode de Simplexe

b) Circuit électrique équivalent utilisé

Dans ce circuit  $Z_d$ , impédance de diffusion du type Warburg est exprimée par : [100]

$$Z_d = R_d \cdot 0,731 \frac{\sqrt{1,873 + j \cdot \omega \cdot \tau_d}}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_d} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

Cette équation est quelque peu différente de celle souvent utilisée pour la diffusion avec le modèle de Nernst faisant intervenir la fonction  $\tanh(j \cdot \omega \cdot \delta^2 / D)$ , mais le résultat du spectre est très proche et plus efficace du point de vue calcul numérique.  $\tau_d$  est la constante de temps de diffusion. Le comportement capacitif est représenté par un élément de type Cole-Cole, son impédance s'exprime par :

$$Z(\omega) = \frac{R_t}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{\alpha_d}} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

Ici,  $\tau$  est la constante de temps de relaxation et égale à  $1 / (2 \cdot \pi \cdot R_t \cdot C_{DL,0})$ . Dans cette expression  $C_{DL,0}$  correspond à la fréquence caractéristique du système, c'est-à-dire au maximum de la partie imaginaire dans le diagramme de Nyquist. L'ajustement de paramètres par régression non-linéaire de spectres d'impédance est réalisé par une méthode de Simplexe (figure 4.28 a).

Il faut maintenant évaluer la valeur de la capacité de double couche  $C_{DL}$  à la fréquence de la perturbation de potentiel AC ( $f_r$  soit 50 Hz par exemple). Or, du fait que la boucle capacitive est aplatie dans le plan de Nyquist,  $C_{DL}$  dépend de la fréquence (capacité distribuée). Nous avons, pour cette raison, calculé cette capacité avec l'équation suivante:

$$C_{DL} = C_{DL,0} \left( \frac{f_r}{f_t} \right)^{(1-\alpha_t)} \quad \text{Eq (4.7)}$$

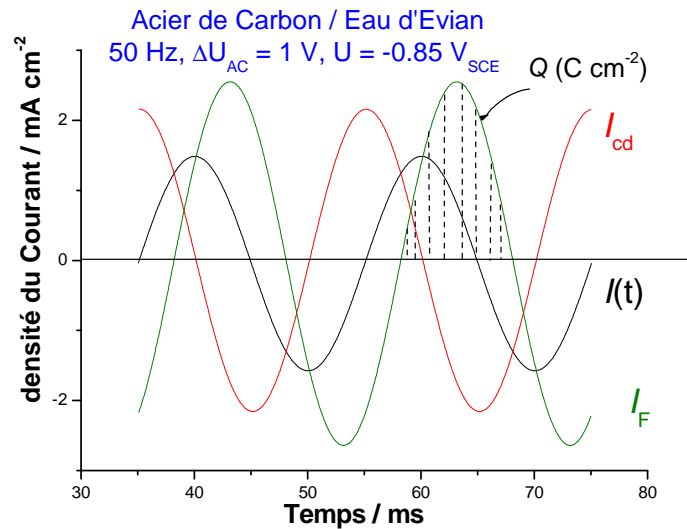
Où,  $C_{DL,0}$ ,  $f_t$  et  $\alpha_t$  sont déterminés par le calcul de régression (ajustement de paramètres) non linéaire.

Pour déterminer  $dE(t)/dt$ , nous avons utilisé les données expérimentales enregistrées sous forme de tableau et à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dE_n}{dt} = \frac{E_{n-1} - E_{n+1}}{t_{n-1} - t_{n+1}} \quad \text{Eq. (4.18)}$$

#### 4.2.1.4 Courant faradique, $I_F$

Dès lors que l'on connaît  $C_{DL}$ ,  $E(t)$  et  $I(t)$ , nous pouvons évaluer  $I_F$ . A titre d'exemple, les résultats du calcul sont présentés sur la figure (4.29). Nous pouvons constater que  $I_F$  devient momentanément positif (pour simplifier nous appelons « demi période anodique » ou encore « demi-vague anodique » la période pendant laquelle  $I_F$  devient positif).



La figure (4.29) : Courant faradique et charge anodique faradique  $Q_{a,F}$  ;

Acier au carbone / Eau d'Evian,  $U_{PC} = -0,85 V_{ECS}$ ,  $\Delta U_{AC} = 1 V_{eff}$ ,  $f = 50 Hz$

Nous pouvons déterminer la quantité d'électricité anodique faradique  $Q_{a,F}$  impliquée pendant une demi-vague anodique par :

$$Q_{a,F} = \int_{t_1}^{t_2} I_F dt \quad \text{Eq. (4.9)}$$

Où  $t_1$  et  $t_2$  sont respectivement le moment où  $I_F$  devient anodique et cathodique qui définit donc la période pendant laquelle  $I_F$  est positif.

$Q_{a,F}$  est un paramètre important pour la compréhension de la corrosion AC, cependant les charges faradiques débitées pendant cette période de temps ne sont pas nécessairement uniquement à attribuer à la dissolution du fer, mais elle peuvent aussi contenir, si ces réactions électrochimiques d'oxydation se produisent effectivement, comme nous l'avons décrit plus haut :

- L'oxydation de l'hydrogène adsorbé, espèce intermédiaire de la réaction du dégagement d'hydrogène,
- L'oxydation de l'hydrogène  $H_2$  dissous au voisinage immédiat de l'interface,
- L'oxydation des espèces  $Fe(II)$  formées pendant la demi-période anodique précédente, si un tel processus peut se dérouler.
- La formation des oxydes du fer,
- La formation de l'espèce intermédiaire de dissolution tel que  $Fe(OH)_{ad}$ .

Sur la figure ci-dessus, nous observons que les amplitudes des courants  $I(t)$ ,  $I_F$  et  $I_{DL}$  sont pratiquement identiques ou tout au moins du même ordre de grandeur. Or, nous avons constaté que le spectre d'impédance à cette fréquence est essentiellement déterminé par  $R_E$  (Voir la figure (4.28)) et par  $C_{DL}$ . Aussi, on pourrait un peu hâtivement, en déduire que la composante faradique est négligeable. Or ce n'est pas le cas d'après le traitement de dé-convolution des composantes capacitive et faradique que nous avons opéré. Ce résultat est donc surprenant. Nous pouvons expliquer ce comportement inattendu par la présence d'un déphasage entre les deux courants  $I_F$  et  $I_{DL}$ . Autrement dit, schématiquement la capacité de double couche sert de réservoir d'électricité pour restituer au processus faradique pendant la demi-vague anodique les charges qu'elle a accumulé pendant la demi-vague cathodique. En conséquence, le déphasage  $\varphi_{F,DL}$  entre les deux composantes présente une importance particulière, comme cela a été montré dans le cadre des études de modélisation (Chapitre 3).

#### 4.2.2 Influence de différents paramètres sur $Q_{a,F}$

Nous avons étudié théoriquement, dans le chapitre précédent, l'effet de plusieurs paramètres sur le déphasage entre courant faradique  $I_F$  et courant capacitif  $I_{DL}$ , et la quantité de charges anodiques faradiques impliquée  $Q_{a,F}$  dans une demi-période anodique.

Nous allons examiner les différentes grandeurs qui interviennent dans la corrosion AC, notamment  $\Delta U_{AC}$ ,  $U_{PC}$ , conductivité du milieu  $\kappa$  (ou résistance d'électrolyte  $R_E$ ), et la fréquence  $f$ .

#### 4.2.2.1 Effet de l'amplitude de signal AC, $U_{AC}$

La figure (4.30) représente l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur  $Q_{a,F}$  à l'interface acier au carbone / eau d'Evian sous  $U_{PC} = -1,1 V_{ECS}$ .

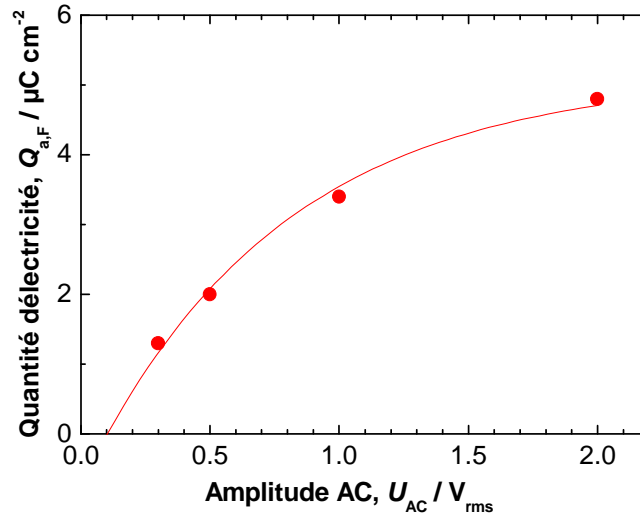


Figure (4.30): Effet de  $\Delta U_{AC}$  sur  $Q_{a,F}$ ; Eau d'Evian,  $U_{PC} = -1,1 V_{ECS}$

La figure (4.30) montre que la quantité de charge  $Q_{a,F}$  impliquée augmente avec l'amplitude de signal AC. Cependant, cette quantité d'électricité est inférieure à  $10 \mu C \text{ cm}^{-2}$ . Or, le nombre d'atomes sur la surface de l'acier idéalement plane est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . Alors, si à chaque atome superficiel de fer, un électron est effectivement transféré à l'interface, pour alimenter un processus de dissolution du fer, soit directement par échange avec le couple red-ox d'un corps oxydant soit via hydrogène adsorbé, la quantité d'électricité nécessaire pour dissoudre une monocouche de fer est donc de l'ordre de  $250 \mu C \text{ cm}^{-2}$  au minimum si la rugosité de surface est supposée négligeable. Si nous tenons compte de la rugosité de surface,  $250 \mu C \text{ cm}^{-2}$  est la valeur minimale possible. Ainsi, seuls quelques pourcents des charges électroniques potentiellement disponibles à l'interface sont effectivement impliqués dans  $Q_{a,F}$ . Par ailleurs, dans l'exemple présenté ici,  $Q_{a,F} = 0$  pour  $\Delta U_{AC} < 100 \text{ mV}$ , ce qui signifie que le courant  $I_F$  reste négatif pour un signal de perturbation faible.

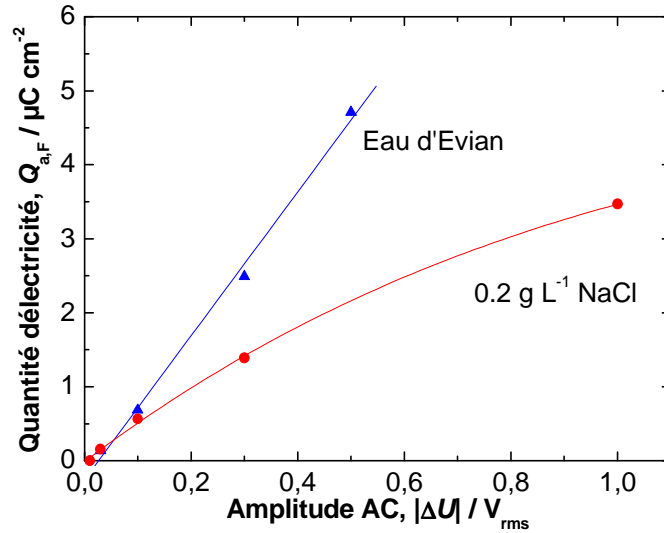


Figure (4.31): Courant anodique faradique en fonction de  $\Delta U_{AC}$ ;  $U_{PC} = -0,9V_{ECS}$ .

La figure (4.31) représente cet effet de l'amplitude de la perturbation AC sur la charge faradique anodique obtenue, pour deux solutions différentes (Eau d' Evian et 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl) : Sur cette figure, nous remarquons que  $Q_{a,F}$  augmente avec  $\Delta U_{AC}$ . Pour l'acier immergé dans l'eau d'Evian, il augmente presque linéairement contrairement au cas précédent où  $U_{PC} = -1,1 V_{ECS}$ . En revanche, en milieu 0,2 g L<sup>-1</sup> NaCl son allure est similaire à la figure (4.30). La non-linéarité de la réponse dépend en effet de  $U_{PC}$ . On peut noter également que  $Q_{a,F}$  diminue quand  $U_{PC}$  devient plus cathodique.

#### 4.2.2.2 Effet du potentiel de protection cathodique, $U_{PC}$

Lorsque le niveau de protection cathodique augmente ( $U_{PC}$  plus négatif),  $I_{a,F}$  diminue comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent. Nous allons le vérifier d'une façon plus systématique. La figure (4.32) représente, à titre d'exemple, l'effet du potentiel de protection cathodique sur la quantité d'électricité  $Q_{a,F}$  pour un essai de courte durée (2h) :

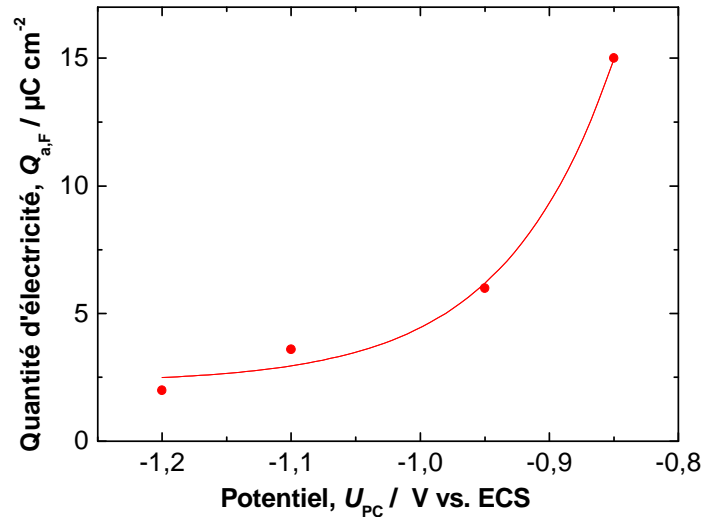


Figure (4.32): Effet de  $U_{PC}$  sur  $Q_{a,F}$  ; Acier au carbone / Eau d'Eviant,  $\Delta U_{AC} = 1\ V_{eff}$

Cette figure montre que plus le potentiel de protection cathodique  $U_{PC}$  est négatif, plus la quantité d'électricité anodique est petite. Ce résultat confirme la prévision théorique obtenue par calcul numérique en scilab (cf. la figure (3.16)).

Cependant, pour un essai de longue durée, plus réaliste pour la corrosion AC des ouvrages enterrés, l'augmentation de la polarisation cathodique s'accompagne aussi d'un accroissement du pH local. Alors, la résistivité de l'électrolyte au voisinage du défaut va diminuer, ce qui peut entraîner une densité de courant alternatif plus grande. En même temps, le courant anodique va diminuer du fait de l'augmentation du pH. Globalement, nous pouvons anticiper que l'effet observé sur la figure (4.32) sera atténué. Ces résultats mettent en évidence les méfaits d'une protection cathodique excessive [29].

#### 4.2.2.3 Effet de la résistance d'électrolyte, $R_E$

La résistance électrique totale entre le milieu sol et l'acier exposé au niveau du défaut de revêtement peut varier du fait de la composition chimique de la solution de sol et de la teneur en eau du sol, mais également avec la précipitation de certains dépôts insolubles dans les conditions de milieu se développant à l'interface acier/sol (dépôts calco-magnésiens par exemple), ainsi qu'avec l'aire de la surface d'acier exposée au niveau du défaut de revêtement, et enfin, quoique cet effet soit a priori nettement moins important, avec la distance entre le déverseur du courant et la localisation de défaut du revêtement organique. Donc, c'est un paramètre important à l'étude de la corrosion AC. Le changement de  $R_E$  va modifier  $Q_{a,F}$  et  $\phi_{F,DL}$ .

Les milieux utilisés sont préparés à partir des solutions de 0,01M KCl + 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de résistivités différentes. Le pH est ajusté à pH ≈ 10,2 par l'ajout de 0,05M NaOH dilué. Les figures (4.33 a et b) représentent l'effet de la résistance électrolyte  $R_E$  sur  $Q_{a,F}$  et  $\varphi_{F,DL}$ :

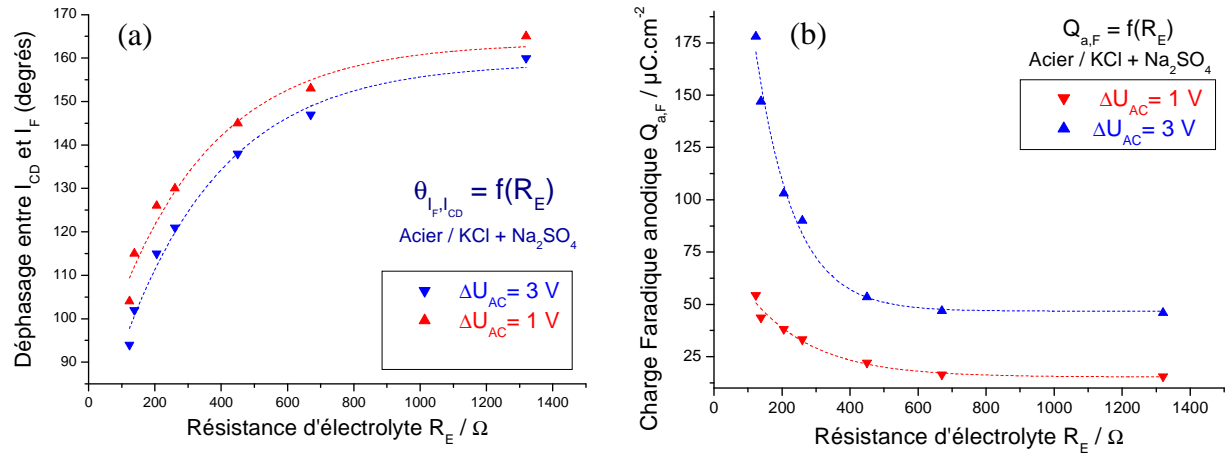


Figure (4.33) : Effet de  $R_E$  : Acier / KCl 0,01 M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M,  $f=50Hz$ ,  $U_{PC}=-0,9V_{ECS}$ ,

$\Delta U_{AC}=1, 3 V_{eff}$  : (a)  $Q_{a,F}$ , (b) déphasage entre  $I_F$  et  $I_{DL}$   $\varphi_{F,DL}$

Nous constatons que plus  $R_E$  est grand, plus le déphasage entre les deux courants augmente (figure a), en revanche plus la quantité d'électricité anodique  $Q_{a,F}$  est petite (figure b). Pour cet exemple, le déphasage varie entre 95° et 170° pour une augmentation de  $R_E$  entre 100 et 1300  $\Omega$ . Ces variations sont qualitativement en accord avec les prévisions théoriques (la figure (3.14)). Nous pouvons constater également que le déphasage  $\varphi_{F,DL}$  diminue avec l'augmentation de l'amplitude de signal AC pour  $R_E$  donnée. Autrement dit, lorsque la résistance d'électrolyte change, les deux paramètres, la chute ohmique et le déphasage, changent. Lorsque  $R_E$  augmente, l'effet direct de l'augmentation de  $R_E$  sur la chute ohmique est manifestement prédominant devant l'effet indirect induit par l'augmentation du déphasage  $\varphi_{F,DL}$ .

#### 4.2.2.4 Effet de la fréquence du signal AC, $f$

Un autre paramètre important vis à vis de la corrosion AC est la fréquence du signal de perturbation du potentiel. En effet, les deux sources majeures de champ alternatif ont des fréquences différentes : les lignes à haute tension à 50 Hz et les chemins du fer (TGV) à 16 2/3 Hz. La figure (4.34) montre l'effet de  $f$  sur  $Q_{a,F}$ .

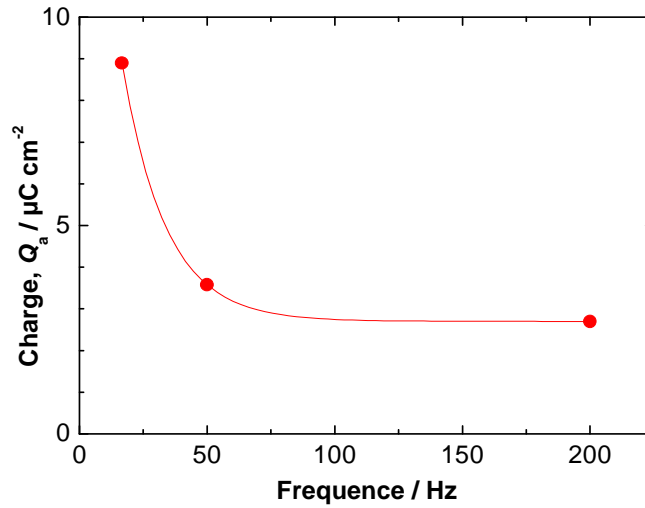


Figure (4.34): Effet de la fréquence du signal AC  $f$  sur  $Q_{a,F}$ ;  
 Acier / Eau d'Evian  $U_{PC} = -1,1 \text{ V}_{ECS}$ ,  $\Delta U_{AC} = 0,5 \text{ V}_{\text{rms}}$

La figure (4.34) montre que  $Q_{a,F}$  diminue avec la fréquence du signal AC comme nous l'avons déduit par calcul numérique (cf. figure (3.17b)). Mais étant donné que la durée pendant laquelle le courant est positif est différente, il nous faut, pour obtenir une comparaison pertinente, multiplier  $Q_a$  par  $f$  pour exprimer le résultat en terme de courant moyen faradique consommé.

$$I_{a,F} = Q_{a,F} \cdot f \quad \text{Eq. (4.10)}$$

La figure suivante représente cet effet de fréquence en terme du courant anodique calculé par l'Eq. (4.10) :

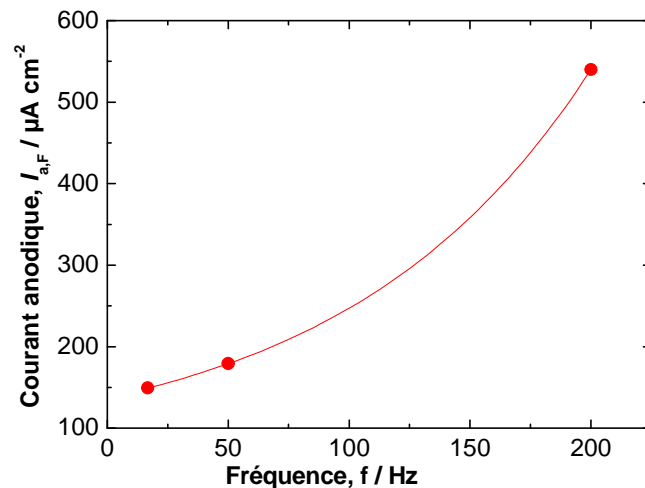


Figure (4.35) : Effet de fréquence AC sur le courant anodique faradique  
 Acier / Eau d'Evian  $U_{PC} = -1,1 \text{ V}_{ECS}$ ,  $\Delta U_{AC} = 0,5 \text{ V}_{\text{eff}}$

La figure (4.35) montre que plus la fréquence est élevée, plus le courant anodique faradique est grand. Il est donc probable que, dans le cas particulier étudié ici et les conditions



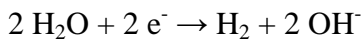
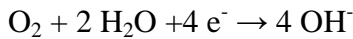
expérimentales adaptées, le risque de la corrosion AC augmente avec la fréquence  $f$ . C'est un résultat contraire à ce qui a été prédit par la modélisation (figure (3.19)). Les paramètres cinétiques utilisés semblent donc être d'une importance notable sur le comportement à la corrosion AC. Ce résultat montre donc la complexité du phénomène et corrobore les résultats parfois contradictoires rapportés dans la littérature.

### 4.2.3 pH local et son effet sur la corrosion AC

La cinétique électrochimique, relative aussi bien à la dissolution du fer qu'aux processus cathodiques, est fortement dépendante du pH du milieu. Le sol dans lequel le pipeline est enterré peut avoir des pH différents. De plus, l'expérience pratique des sociétés opératrices de canalisations enterrées sous protection cathodique montre que la protection cathodique et l'excursion du courant alternatif dans le domaine cathodique induisent une augmentation de la valeur du pH à la surface du métal comme nous l'avons décrit dans §1.4.3.2 et § 4.1.1.3.3. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'évaluation du pH local et à l'étude de son effet sur la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$ .

#### 4.2.3.1 Principe du calcul du pH local

Selon les réactions (Eq 1.1) et (Eq 1.2), un électron ( $e^-$ ) est nécessaire pour produire un ion hydroxyde ( $OH^-$ ).



Donc, il y a une relation linéaire entre la quantité d'ions ( $OH^-$ ) produite à la surface du métal et la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  impliquée dans ces processus faradiques du fait des excursions de potentiel induites par la PC et les alternances cathodiques du courant AC.

En terme de flux, nous pouvons écrire :

$$\frac{\phi_{OH^-}}{S} = D_{OH^-} \cdot \frac{10^{-3} \cdot (C_{OH,0} - C_{OH,\infty})}{\delta} = \frac{Q_{c,F} \cdot f}{S \cdot F} \quad \text{Eq. (4.11)}$$

Où :

$\phi_{OH^-}/S$  : flux de  $OH^-$  (mol/m<sup>2</sup>s)

$Q_{c,F}$  : quantité d'électricité cathodique (C),

$C_{OH,\infty}$  : concentration en  $OH^-$  au sein de la solution (mol/L),

$C_{OH,0}$  : concentration de  $OH^-$  à la surface (mol/L),

$D_{OH}$  : coefficient de diffusion de  $OH^-$  ( $m^2/s$ ),

$f$  : fréquence de perturbation AC,

$\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion (m),

$S$  : surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte ( $m^2$ ),

$F$  : constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Nous savons que la relation entre le pH et la concentration locale d' $OH^-$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) peut être écrite par l'équation suivante:

$$pH_{\text{local}} = 14 + \log(C_{OH^-,0}) \quad \text{Eq. (4.12)}$$

En introduisant l'équation (4.11) dans l'équation (4.12), nous obtenons la relation entre le pH et la quantité d'électricité cathodique :

$$pH_{\text{local}} = 14 + \log \left[ \frac{Q_{c,F} \cdot \delta \cdot f}{10^3 \cdot S \cdot F \cdot D_{OH}} + C_{OH^-, \infty} \right] \quad \text{Eq. (4.13)}$$

#### 4.2.3.2 Evaluation de pH local sous AC

La quantité d'électricité cathodique faradique  $Q_{c,F}$  est la somme de la quantité d'électricité provenant de la polarisation compte tenu de la protection cathodique et de la quantité d'électricité due au passage cathodique du courant faradique alternatif. La figure (3.36) représente un schéma pour expliquer l'évaluation de  $Q_{c,F}$  :

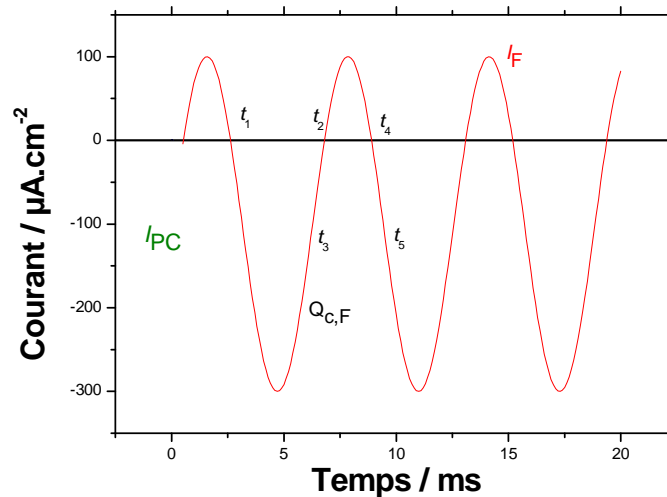


Figure (4.36) : Schéma représentatif sur l'évaluation de  $Q_{c,F}$  pour une période du courant faradique(AC+PC),  $\Delta I_F = 400 \mu A$  (crête-crête),  $I_{PC} = 100 \mu A$

Nous pouvons déterminer la quantité d'électricité cathodique faradique  $Q_{c,F}$  pendant une période par l'utilisation de l'équation (4.14):

$$Q_{c,F} = \int_{t_1}^{t_2} I_F dt + \int_{t_3}^{t_5} I_F dt - \int_{t_2}^{t_4} I_F dt \quad \text{Eq. (4.14)}$$

$t_1$  et  $t_2$  représentent respectivement le moment où le courant devient négatif et celui du passage de négatif au positif. Nous allons examiner l'effet des différentes grandeurs impliquées dans la corrosion AC, surtout  $\Delta U_{AC}$  et  $U_{PC}$  sur la détermination du pH local calculé par l'équation (4.13) pour l'acier dans une solution aqueuse comme l'eau d'Evian avec les paramètres suivants :

$$I_{lim} = z \cdot F \cdot D_{O_2} \frac{C_{O_2,\infty}}{\delta}$$

$\delta$  peut être calculé à partir de l'équation (Eq 2.6)

Avec  $z = 4$  (Eq. 1.4),  $D_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $C_{O_2,\infty} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ . A titre exemple, le courant de diffusion de l'oxygène pour le système (Acier / Eau d'Evian) est de l'ordre de  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ , nous évaluons alors l'épaisseur de la couche de diffusion en convection naturelle *comme étant égale* à  $\delta = 0,5 \text{ mm}$ . Cette valeur est raisonnable.

#### 4.2.3.2.1 Effet de $\Delta U_{AC}$ sur le pH local

La figure (4.37) représente l'effet de  $\Delta U_{AC}$  sur la mesure de la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  et sur le pH local à l'interface acier au carbone / eau d'Evian, calculé d'après le modèle développé ci-dessus, sous  $U_{PC} = -1,1 \text{ V}_{ECS}$ . Dans ce calcul, nous avons considéré l'eau d'Evian neutre, soit  $C_{OH,\infty} = 10^{-7}$  et une fréquence de perturbation égale à 50 Hz.

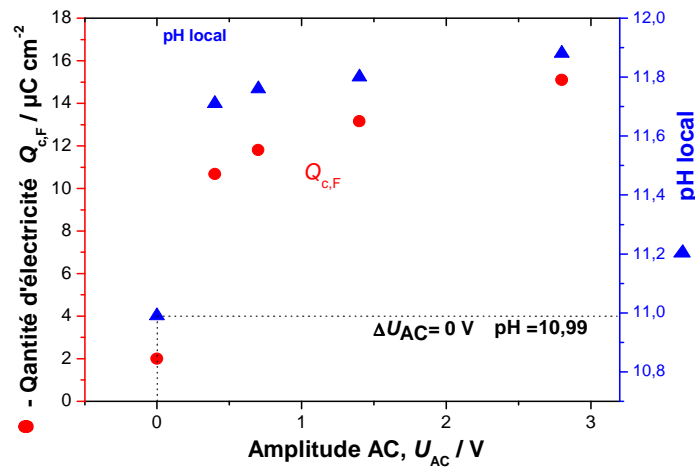


Figure (4.37): Effet de  $\Delta U_{AC}$  sur  $Q_{c,F}$  mesuré expérimentalement et sur le pH local déduit ; Eau d'Evian,  $U_{PC} = -1,1 \text{ V}_{ECS}$

La figure (4.37) montre que la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  impliquée augmente avec l'amplitude de signal AC. Par ailleurs, dans l'exemple présenté ici,  $Q_{c,F} = 2 \mu\text{C}$  (pH=10,99) pour  $\Delta U_{AC} = 0 \text{ V}$ , ce qui représente la quantité d'électricité induite par la protection cathodique  $U_{PC} = -1,1 \text{ V}_{ECS}$ .

En ce qui concerne la modélisation AC, il est intéressant d'étudier théoriquement l'effet de l'amplitude de perturbation alternative  $U_{AC}$  sur la mesure de la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  et sur le pH local calculé d'après le modèle développé ci-dessus, en utilisant les résultats obtenus par le calcul numérique en scilab pour (cf. la figure (3.12 a)).

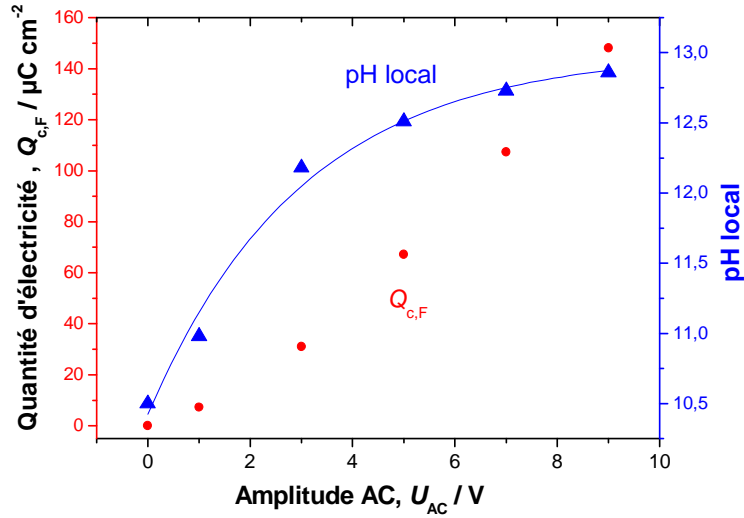


Figure (4.38): Effet de  $U_{AC}$  sur  $Q_{c,F}$  et sur le pH local selon la modélisation AC (Fig 3.12a),

$$PC = -0,8 \text{ V}_{ECS}, \delta = 0,5 \text{ mm}$$

La figure (4.38) montre que le pH local augmente avec une loi du type exponentielle avec l'amplitude de signal AC. Selon notre modélisation, le pH local est 12,9 pour une amplitude AC de 9 V à  $PC = -0,8 \text{ V}_{ECS}$ . Il ne faut pas oublier que, sous un potentiel de protection cathodique plus petit ( $PC \ll -0,8$ ) mais avec une épaisseur de la couche de diffusion de  $\text{OH}^-$  dix fois plus grande (épaisseur pouvant être réaliste dans le cas de la diffusion dans le sol), le pH local peut atteindre des valeurs de l'ordre de 14.

Pour les paramètres indiqués à la page 86, la relation mathématique entre le pH local et  $\Delta U_{AC}$  peut être représentée par l'équation (4.15) :

$$\text{pH}_{\text{local}} = 13 - 2,58 \cdot \exp\left(-\frac{U_{AC}}{3,02}\right) \quad \text{Eq. (4.15)}$$

La comparaison entre la figure (4.37) expérimentale et celle évaluée à l'aide du calcul numérique en scilab (cf. la figure (4.38)) montre la même tendance d'augmentation du pH local

avec  $\Delta U_{AC}$ . La différence de pH à  $\Delta U_{AC} = 0$  V correspond notamment à la différence de PC appliquée (-0,8 V et -1,1 V).

#### 4.2.3.2.2 Effet de $U_{PC}$ sur pH local

La figure (4.39) représente l'effet du potentiel de protection cathodique sur la mesure de la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  et sur la valeur du pH local à l'interface acier au carbone / eau d'Evian, calculée d'après le modèle développé ci-dessus, en présence d'une perturbation alternative d'amplitude  $\Delta U_{AC} = 1,4$  V.

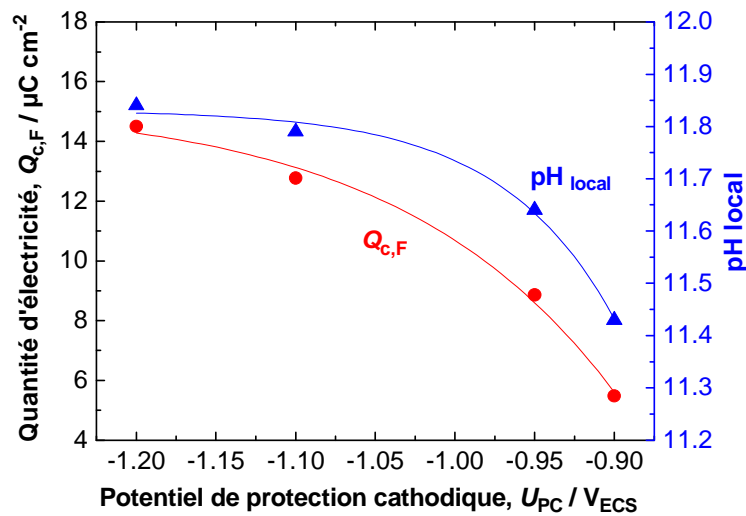


Figure (4.39): Effet de  $U_{PC}$  sur  $Q_{c,F}$  et sur le pH local ; Eau d'Evian,  $\Delta U_{AC} = 1,4$  V

Sur cette figure, nous remarquons que la valeur calculée du pH local augmente avec la diminution du potentiel de protection cathodique. Pour ce système, le pH local calculé augmente de 11,43 pour une PC de -0,9 V jusqu'à 11,84 pour  $U_{PC}$  de -1,12  $V_{ECS}$ . Nous constatons donc la limite maximum du pH atteint est pratiquement identique pour les deux niveaux de  $U_{PC}$  considéré.

Il faut bien rappeler que cette étude de l'acquisition simultanée de potentiel et de courant a été réalisée pour une période totale d'expérience courte (environ 30 min). Un essai de très longue durée peut modifier, de façon notable, les valeurs du pH local. De tels essais de plus longue durée, et conjointement avec la mise en œuvre d'une méthode de mesure ou d'évaluation in situ du pH local seraient très intéressants à réaliser.

Nous avons étudié théoriquement, dans le chapitre précédent, l'effet du potentiel de PC sur le courant faradique, voir la figure (3.17), à partir de cette figure, nous avons calculé la quantité d'électricité cathodique  $Q_{c,F}$  et la valeur estimée du pH local, calculée d'après le modèle développé ci-dessus. La figure (4.40) représente ce calcul.

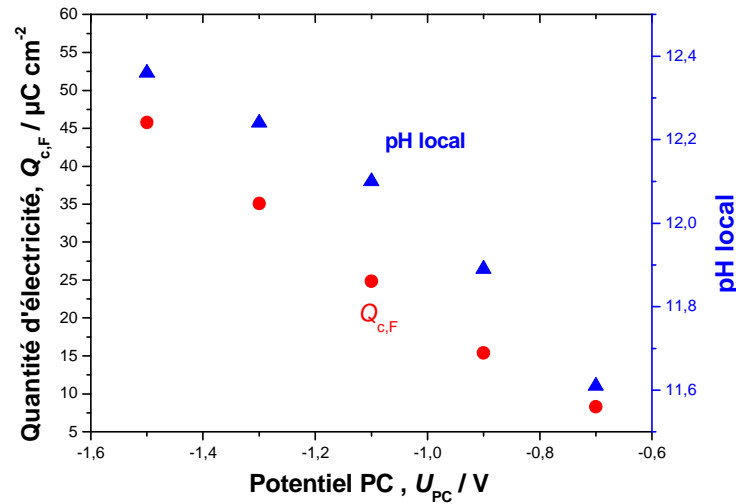


Figure (4.40): Effet de PC sur  $Q_{c,F}$  et sur le pH local selon la modélisation AC (Fig 3.17a)

#### 4.2.4 Sommaire partiel sur l'acquisition simultanée de $I(t)$ et $U(t)$

- Nous avons constaté que le lissage de  $I(t)$  est nécessaire pour le calcul de la chute ohmique  $R_E \cdot I(t)$  lorsque  $\Delta U_{AC}$  est petit. La fonction de lissage utilisée est fondée sur la série de Laplace.
- Le courant faradique  $I_F$  peut devenir anodique du fait du courant AC induit.
- La quantité de charge électrique consommée par le courant faradique anodique,  $Q_{a,F}$  dépend de plusieurs facteurs, notamment, l'amplitude du signal AC ( $\Delta U_{AC}$ ), le potentiel de protection cathodique  $U_{PC}$ , la résistance d'électrolyte  $R_E$ , et la fréquence de signal AC ( $f$ ). Cependant, cette quantité d'électricité ne représente qu'une petite partie de la charge disponible à la surface de l'électrode, équivalente à l'oxydation d'une mono-couche de fer.
- Plus la résistance d'électrolyte est grande, plus le déphasage entre les deux composantes – capacitive et faradique – du courant total augmente. En revanche, ce déphasage diminue avec l'amplitude  $U_{AC}$ .
- Bien que l'impédance à 50 Hz soit essentiellement déterminée par la résistance d'électrolyte  $R_E$  et la capacité de double couche  $C_{DL}$ , nous avons observé dans nos conditions expérimentales d'essais que le courant global  $I(t)$ , le courant de charge de capacité de double couche  $I_{DL}$  et le courant faradique  $I_F$  sont du même ordre de grandeur. Ce phénomène est possible car ces trois courants ne sont pas en phase.
- La capacité de double couche  $C_{DL}$  sert comme un réservoir de charge électrique pour le processus faradique du fait de la présence du déphasage.

- La méthode de l'acquisition simultanée de potentiel et de courant nous a permis d'évaluer les deux courants capacitif et faradique et le déphasage entre eux. La mesure de la quantité d'électricité anodique consommée par le courant faradique anodique donne une indication du niveau de corrosion.
- Avec la même méthode, mais en examinant l'évolution de la quantité d'électricité consommée par le courant cathodique faradique, il est possible d'évaluer le pH local à la surface du métal.

### 4.3 Caractérisation des produits de corrosion

Un des buts de notre travail est d'étudier les mécanismes réactionnels se déroulant à l'interface acier au carbone / électrolyte en présence du signal AC pour mieux comprendre le mécanisme de ce type de corrosion.

Pour atteindre cet objectif, nous superposerons un signal sinusoïdal de grande amplitude au potentiel de l'électrode d'acier au carbone sous protection cathodique, et nous examinerons les produits de corrosion formés par la spectroscopie Raman *in situ*.

Nous avons utilisé des solutions d'eau minérale (Eau d'Evian) sans purge de O<sub>2</sub>, de solution T : (NaCl 1,3 g.L<sup>-1</sup>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,27 g.L<sup>-1</sup>+NaHCO<sub>3</sub> 0,63 g.L<sup>-1</sup>.), et de (0,1 M de NaOH+ 0,5 NaCl) ou 0,1 M de NaOH pure (pH 13).

#### 4.3.1 Premiers produits de corrosion

Pour chaque expérience, quels que soient la solution (sauf les très basiques), et le potentiel de protection cathodique, le premier produit identifié par spectrométrie Raman est la rouille verte (Green Rust, GR). Sa présence signe la dissolution du métal et la formation de produits de corrosion, même sous protection cathodique.

La figure (4.41) montre le spectre de Raman *in-situ* de l'acier en milieu d'eau Evian pour une perturbation AC de 1 V<sub>rms</sub>, et pour un potentiel cathodique PC de - 1V/ vs ECS, nous observons la rouille verte ( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{k+} \left[ \frac{x}{n} \text{A}^{n-} \cdot \frac{m}{n} \text{H}_2\text{O} \right]^{x-}$ ) après 30 minutes de polarisation [101]. Ce spectre représente l'accumulation des espèces présentes à la surface pendant plusieurs cycles AC.

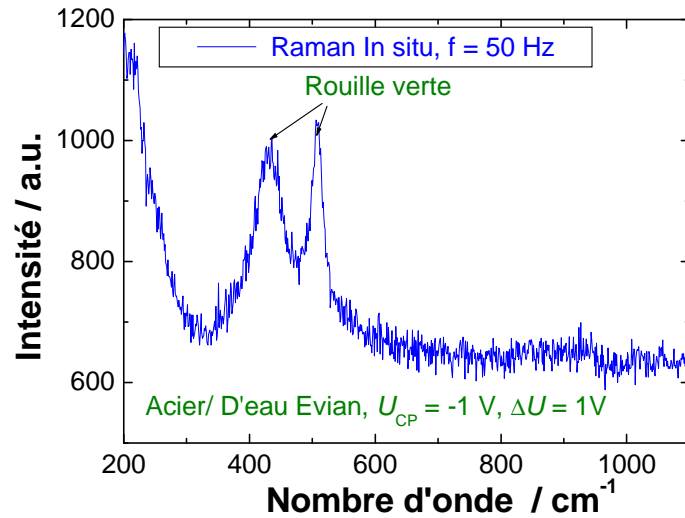


Figure (4.41) : Spectre Raman de l'acier en solution d'eau Evian,  $PC = -1V$  vs ECS,

$$\Delta U_{AC} = 1V_{rms}$$

La rouille verte se forme aussi en solution T et dans les deux cas elle se transforme rapidement en lépidocrocite, oxyhydroxyde de Fer III par oxydation. La figure (4.42) représente le mélange GR et  $\gamma\text{-FeOOH}$  [102].

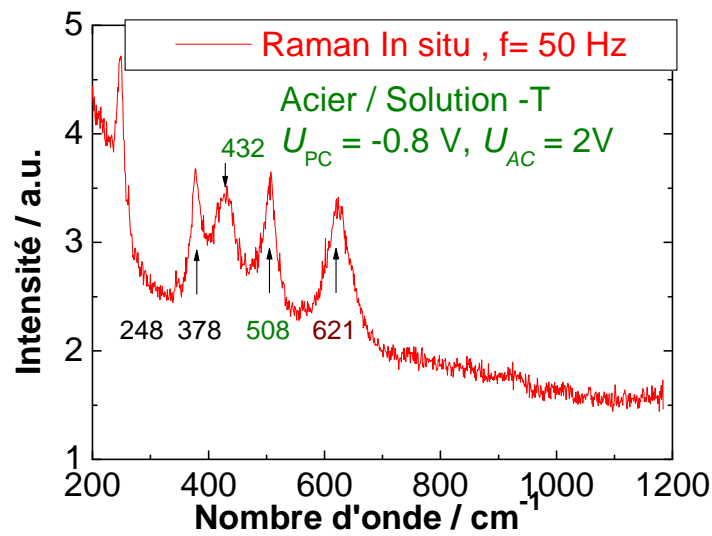


Figure (4.42) : Spectre Raman de l'acier en solution-T, (mélange GR et  $\gamma\text{FeOOH}$ ),  $PC = -$

$$0,8V \text{ vs ECS, } \Delta U_{AC} = 2V_{rms}$$



### 4.3.2 L'oxydation de rouille verte sous AC

Nous avons vu que la rouille verte évolue rapidement en lépidocrocite. Cette oxydation de la rouille verte peut être due soit à l'alternance anodique du signal AC soit à la présence d'oxygène dissous.

Pour vérifier lequel de ces deux mécanismes est prépondérant, deux expériences ont été menées : l'arrêt de la perturbation AC dès l'apparition de la rouille verte, et l'utilisation de solution désaérée.

La figure (4.43, a) montre le spectre enregistré sur l'acier dans la solution T après 15 minutes d'exposition d'une perturbation AC puis 20 minutes après l'arrêt de la perturbation AC. La transformation de rouille verte en Lépidocrocite figure (4.43, b) est observée en absence de perturbation AC.

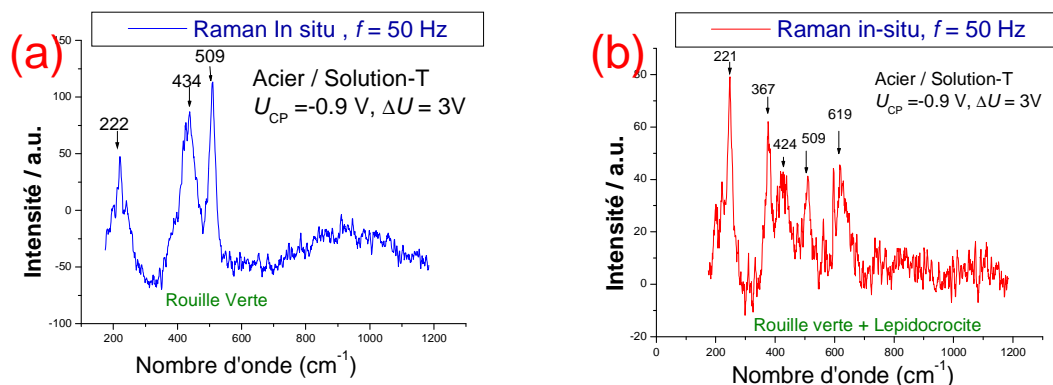


Figure (4.43) : Spectre Raman de l'acier en solution-T avant et après l'arrêt de signal AC,

$$\Delta U_{AC} = 3 V_{rms}, U_{PC} = -0,9 V / vs ECS$$

En condition désaérée, sous perturbation AC aucune oxydation en lépidocrocite de la rouille verte n'est mise en évidence même après 1 heure de polarisation.

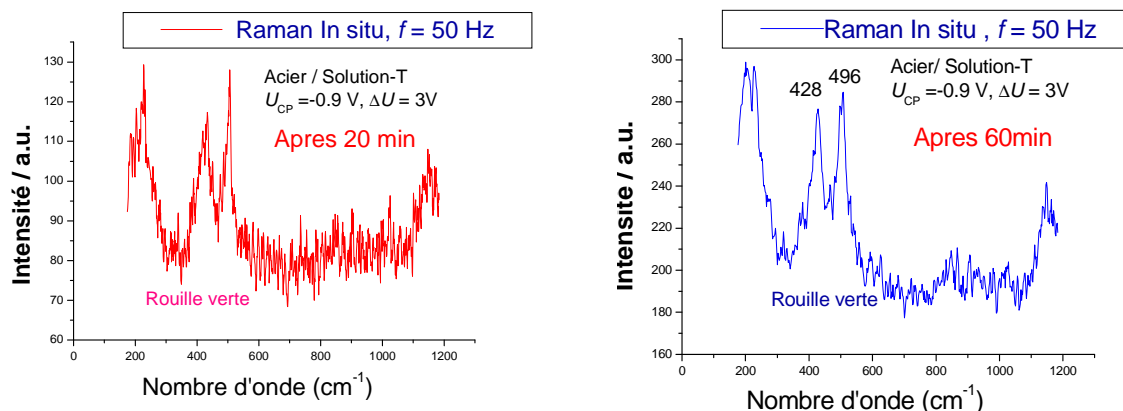


Figure (4.44) : Spectre Raman de l'acier en solution-T désaéré

$$\Delta U_{AC} = 3 V_{rms}, U_{PC} = -0,9 V / \text{vs ECS}$$

Nous concluons que l'oxydation de la rouille verte est donc liée à la présence d'oxygène dissous et non à l'excursion anodique du potentiel AC.

### 4.3.3 Produits de corrosion sous des conditions plus sévères

Les expériences décrites ci-dessus ont été effectuées sous des conditions relativement « peu sévères » en termes d'amplitude AC, de potentiel de polarisation PC, et de pH du milieu. Pour étudier le phénomène de corrosion AC sous des conditions plus sévères, nous avons réalisé plusieurs essais dans des conditions galvanostatiques et dans des milieux aqueux plus alcalins.

La figure (4.45) montre le spectre Raman dans ces conditions galvanostatiques : (densité de courant AC,  $I_{AC} = 400 \text{ A/Cm}^2$ , de courant contenu  $I_{PC} = -5 \text{ A/Cm}^2$ ),

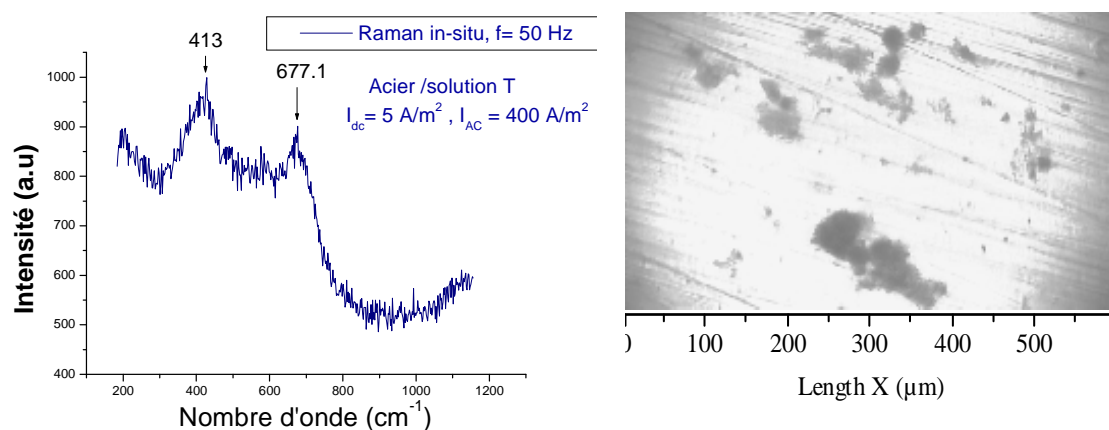


Figure (4.45): a) Spectre Raman de l'acier en solution-T dans des conditions galvanostatique après 15 min b) Photo optique in-situ d'une partie observée sur la surface d'acier

Nous observons le spectre Raman de la ferroxhyte  $\delta\text{-FeOOH}$  [101] sur des précipités de couleur rouille apparaissant au bout de 15 min environ au-dessus de piqûres. Ce composé se forme par oxydation rapide de  $\text{Fe(OH)}_2$ .

Il est bien de souligner que la ferroxhyte n'est pas stable et se transforme en goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [103], la figure (4.46) montre la goethite détectée après 60 minutes d'opération.

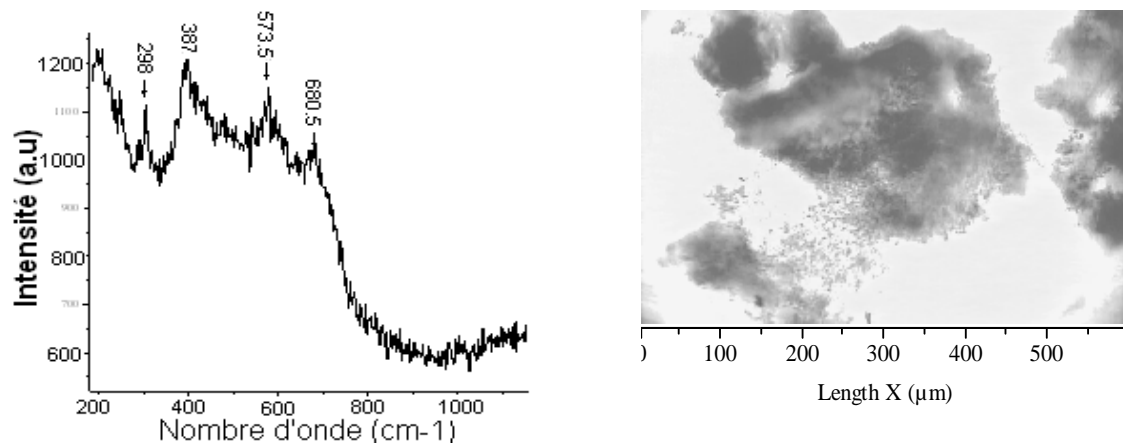


Figure (4.46): a) Spectre Raman de l'acier en solution-T dans des conditions galvanostatique après 60 min b) Photo optique in-situ d'une partie observée sur la surface d'acier

### Expériences en milieu basique

Nous avons indiqué plus haut que la protection cathodique provoque une augmentation de la valeur du pH à la surface du métal, pour se rapprocher de ces conditions l'étude Raman *in situ* a également été menée en milieu aqueux alcalin .

La figure (4.47) montre le spectre Raman obtenu sur une piqûre dans une solution aérée (0,1 M NaOH + 0,5 M NaCl) de pH 13 sous ( $\Delta U_{AC} = 3 \text{ V}_{rms}$ ,  $U_{dc} = -0,9 \text{ V}$ ). Le spectre est celui de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , composé stable en milieu basique. [104-105]

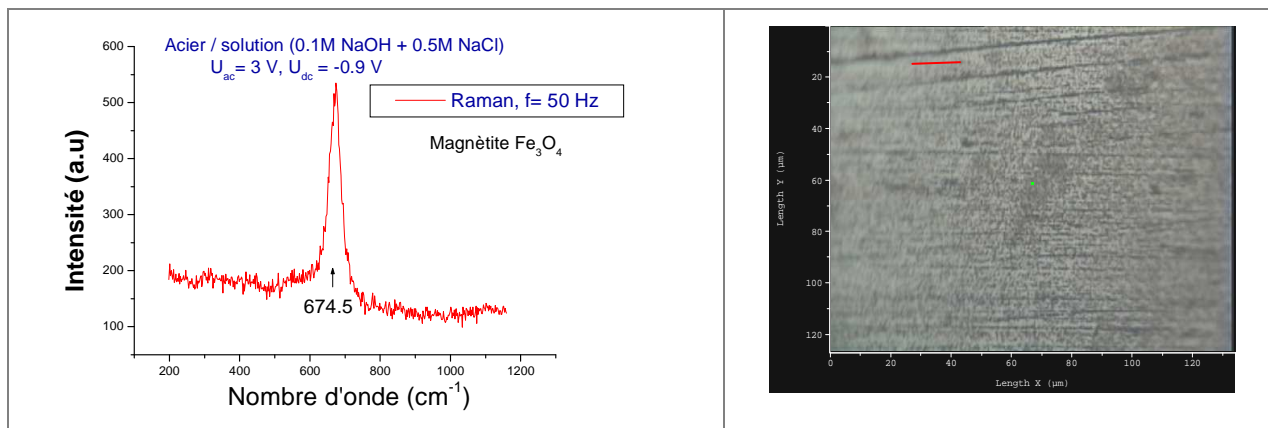


Figure (4.47): a) Spectre Raman de l'acier en solution (0,1M NaOH+0,5M NaCl)

b) Photo optique in-situ d'une partie observée sur la surface d'acier

Par contre, une autre expérience similaire de celle ci-dessus ( $\Delta U_{AC} = 3 \text{ V}_{\text{rms}}$ ,  $U_{PC} = -0,9 \text{ V}$ ) a été réalisée dans un milieu 0,1 M NaOH pur (sans chlorure). Dans ce cas, aucun produit de corrosion n'a été observé par spectroscopie Raman après 8 heures de polarisation.

Nous avons répété cette expérience pour des conditions galvanostatique (plus sévères) avec une densité de courant AC,  $I_{AC}=400 \text{ A/Cm}^2$ , et une densité de courant continu de polarisation  $I_{PC} = -5 \text{ A/Cm}^2$ , pendant 2 heures, nous ne détectons aucune signature Raman de produit de corrosion.

Ceci montre que pour une solution de 0,1 M NaOH, compte tenu de la rapidité d'évolution du potentiel interfacial à la fréquence d'une perturbation AC de 50 Hz :

- soit aucune réaction de corrosion ne peut effectivement se développer dans ces conditions,
- soit la quantité de produits de corrosion qui peut se former et s'accumuler pour chaque cycle anodique et cathodique est trop faible pour pouvoir être décelable à l'issue de la durée d'essai adoptée.

Par contre, la même expérience mais à une fréquence de 1 Hz, montre clairement l'existence décelable des processus d'oxydation et réduction pour chaque cycle (voir la figure 1.16)

Il serait en conséquence intéressant d'établir une courbe qui représente la relation entre la fréquence de perturbation alternative et la durée nécessaire pour voir apparaître la corrosion à la surface du métal, ce qui donnerait une idée de la fréquence maximale pour laquelle, l'oxydation et la réduction sont cinétiquement possibles à chaque cycle anodique et cathodique, pour une solution donnée.

#### 4.2.3 Conclusion partielle sur l'analyse de surface

- Les produits de corrosion sous AC sont similaires à ceux observés à la surface de pipelines dans des conditions similaires sous PC mais sans AC.
- Aucun produit de corrosion n'a été observé pour une solution 0,1 M NaOH (sans chlorures), les impuretés du métal (inclusions de sulfures...) et la présence de chlorures en solution sont à l'origine de la corrosion par piqûre. [105]
- La perturbation AC favorise le maintien d'une solubilité élevée du fer II à la surface du métal.
- La fréquence du courant alternatif à 50 Hz est trop rapide pour observer la transformation successive des produits de corrosion à chaque cycle anodique et cathodique.

- L'analyse des produits de corrosion formés sur la surface de l'acier par la spectroscopie Raman *in situ* dans plusieurs conditions de polarisation (potentio ou galvanostatique), dans des solutions de compositions chimiques différentes nous permet de proposer le schéma simple suivant de formation des produits de corrosion en présence du phénomène de corrosion AC :

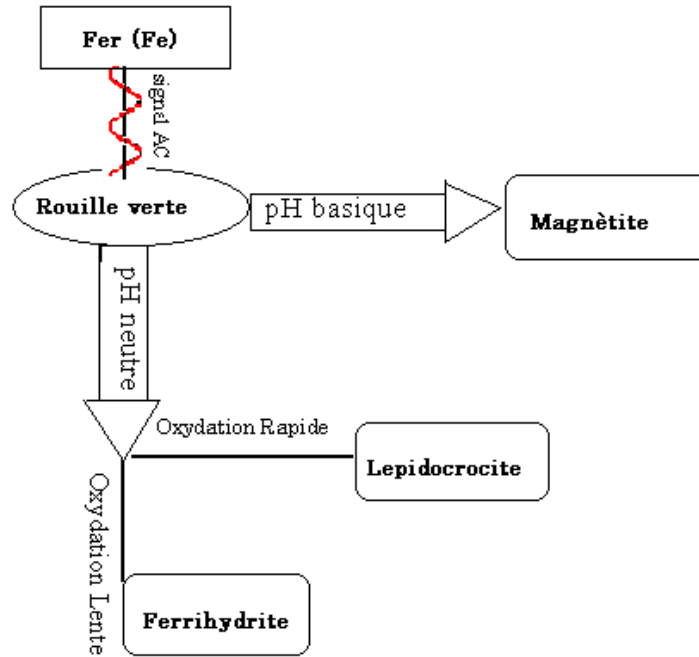


Figure (4.48) : le schéma général des produits de corrosion AC

#### 4.4 Discussion générale du chapitre

L'étude de la corrosion AC a suscité de nombreuses recherches ces dernières années en vue de comprendre ce phénomène et d'examiner l'effet de différents paramètres sur cette corrosion particulière. Nous avons décidé d'apporter des nouvelles contributions à la connaissance de ce phénomène, important pour les transports de gaz et pétroles.

Pour ce faire, nous avons mis en œuvre des techniques électrochimiques en régime stationnaire (courbe de polarisation sous AC), des techniques électrochimiques en régime dynamique (impédance électrochimique et analyse harmonique), des techniques basées sur l'acquisition simultanée du courant et potentiel, et des techniques spectroscopiques (spectroscopie de Raman) pour examiner les produits de corrosion formés à la surface du métal sous l'effet de perturbation AC.

Nous allons résumer l'ensemble des résultats obtenus et les effets essentiels observés, dans cette partie expérimentale, de la présence d'une perturbation AC sur la corrosion de l'acier protégé par la protection cathodique:

- En présence de signal alternatif, le courant alternatif va traverser la surface du métal à chaque zone de défaut de revêtement de pipelines où l'acier est exposé au milieu sol. La décomposition de ce courant global en courants faradique et capacitif par la méthode de l'acquisition simultanée de courant et de potentiel a montré que :
  - Le courant faradique  $I_F$  peut devenir momentanément positif même lorsque l'acier est globalement sous polarisation cathodique
  - Il existe un déphasage entre le courant faradique  $I_F$  le courant capacitif  $I_{DL}$ .
- La protection cathodique provoque une accumulation des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) au voisinage des défauts de revêtement, ce qui induit, tout au moins dans un système dépourvu d'ions alcalino-terreux en quantité suffisantes pour que des effets de précipitation de sels alcalino-terreux insolubles puissent se produire :
  - L'augmentation du pH local, cette alcalinisation du milieu s'accélère en présence du courant alternatif en raison de l'excursion de courant dans le domaine fortement cathodique. Une forte alcalinisation peut conduire, selon certains auteurs, à la corrosion de l'acier par formation des ions ferrates ( $\text{HFeO}_2^{2-}$ ). Cependant, nos résultats acquis dans une période courte et dans un milieu en plein bain semblent écarter cette éventualité. Dans le cas des canalisations enterrées où le processus de diffusion est a priori le plus souvent fortement entravé, le risque de corrosion par alcalinisation du milieu n'est cependant pas à écarter.
  - La diminution progressive de la résistance d'électrolyte, ce qui augmente la densité du courant alternatif et la non-linéarité de relation ( $I, U$ ).
- la non-linéarité de la relation potentiel-courant induit un courant continu, même en l'absence de polarisation cathodique. Ce phénomène, dénommé « redressement faradique » :
  - Modifie le courant de protection cathodique et peut le rendre insuffisant. Plus le redressement faradique est grand, plus le courant de protection cathodique est petit en valeur absolue et plus le passage du courant dans le domaine anodique est grand. Ainsi, la quantité de charge anodique faradique consommée à l'interface augmente, et par conséquent le risque de corrosion s'accroît.

- Fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Il est dès lors possible que le potentiel  $U_{PC}$  appliqué se trouve dans le domaine de corrosion de l'acier en présence de la perturbation AC.
- La composition d'électrolyte joue un rôle important sur la corrosion AC.
  - La présence de  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  favorise la formation de précipités insolubles de type « calco-magnésien » ce qui peut diminuer la surface de défaut, donc peut augmenter la densité du courant alternatif.
  - La présence de  $Na^+$  et  $K^+$  diminue l'impédance du système parce que ces composés sont quasiment insolubles et par ailleurs sont hygroscopiques.
  - Les ions (chlorures) provoquent la corrosion par pique même sous la protection cathodique [106], cette corrosion est accélérée par la présence de AC.
- La mesure de l'harmonique 1 (utilisé pour la mesure d'impédance) nous a montré que l'augmentation de l'amplitude du potentiel de perturbation AC fait diminuer le module de l'harmonique fondamental de la fonction de transfert du système, c'est-à-dire de l'impédance interfaciale.
- Nos résultats par la technique de Raman *in-situ* sous AC montrent que la fréquence de 50 Hz est probablement trop rapide pour que, quantitativement, si l'oxydation et la réduction de produits de corrosion intervient à chaque cycle, celle-ci puisse être décelable avec la technique employée et les temps totaux d'essais adoptés. Cependant, rien ne nous permet d'affirmer, sur la base de nos résultats expérimentaux, que de tels processus d'oxydation et de réduction ne sont pas possibles aux vitesses d'évolution du potentiel interfacial. .  
 Au contraire, l'oxydation du métal est probablement favorisée à 50 Hz car, la constante de temps associée à la dissolution du fer est plus courte comparativement à celle de la formation consécutive du film passif (lente). Avec le temps le cumul de processus d'oxydation du métal au cours de chaque alternance de potentiel peut conduire à une attaque corrosive décelable au bout d'un temps d'essais suffisamment long.

Finalement, aucune méthode ne peut expliquer la corrosion AC toute seule, la somme des résultats des différentes méthodes utilisées est nécessaire pour sa compréhension.

# CONCLUSION GENERALE





La corrosion induite par courant alternatif sur des canalisations enterrées sous protection cathodique est un phénomène important qui reste encore mal compris. Le but de cette étude était d'apporter des contributions nouvelles pour une meilleure appréhension de ce phénomène.

L'analyse du phénomène n'était pas aisée pour plusieurs raisons, qui pouvaient être considérées comme des défis au début de cette thèse. La stratégie adoptée dans ce travail est d'appréhender ce phénomène complexe par trois démarches différentes, chacune étant elle-même rarement ou jamais rapportée dans la littérature :

- La première approche est d'examiner les systèmes non-linéaires car l'amplitude des signaux mis en jeu est importante, ce qui nécessite la prise en compte de non linéarités dans la relation courant - potentiel. La présence de chute ohmique due à la conduction finie du milieu électrochimique rendait cette tâche particulièrement difficile.
- La deuxième démarche est l'évaluation du courant faradique. Ceci ne peut se faire qu'après l'élimination de la composante non-faradique dans le courant global recueilli expérimentalement. Par ce biais, il est possible d'évaluer le courant faradique positif (anodique) qui donne une indication sur la vitesse de corrosion induite par courant alternatif
- La troisième voie entreprise est de suivre le développement de produits de corrosion et le mécanisme réactionnel se déroulant à l'interface du métal sous la perturbation alternative.

Nous avons eu recours à trois méthodes différentes pour chacune des approches. La première a consisté à mesurer les fonctions de transfert à la fréquence fondamentale et aux harmoniques supérieurs. Nous avons constaté que dans les conditions de mesures utilisées, la non-linéarité de la relation courant - potentiel entraîne une composante continue positive due au « redressement faradique ». La courbe potentiel – courant en valeur moyenne sous l'effet d'une perturbation alternative est alors fortement modifiée. Les analyses d'harmoniques, fondamentaux et d'ordre supérieur, permettent d'examiner avec plus de finesse l'effet du redressement faradique. Cependant, cette méthode n'explique pas complètement tous les effets de la corrosion AC.

C'est pourquoi, nous avons réalisé un dispositif permettant une acquisition rapide et synchrone des signaux alternatifs, potentiel et courant. Nous avons pu ainsi, après quelques étapes de traitements de signaux, évaluer le courant faradique positif et calculer la quantité d'électricité impliquée dans une demi-période anodique. Nous avons constaté que les

amplitudes du courant global (expérimental), du courant de charge de capacité de double couche (courant capacitif) et de celui directement lié aux réactions électrochimiques (faradique) sont très proches des unes et les autres, alors que l'impédance électrochimique est essentiellement déterminée par la résistance de l'électrolyte et la capacité de double couche. Ce résultat inattendu est expliqué par le fait que la capacité de double couche joue un rôle de réservoir d'électricité pouvant être restitué pour le processus faradique. En plus, cette méthode nous permet de déterminer le déphasage entre les deux courants (faradique et capacitif). Plus ce déphasage est grand, plus efficace sera le rôle de réservoir de charge électrique, cet effet est moindre que celui de la résistance d'électrolyte

Nous avons renforcé notre travail expérimental par une modélisation mathématique de la corrosion AC. Ainsi, nous avons pu donner un aperçu clair sur l'effet de différents paramètres qui interviennent dans la corrosion AC. Une fois le modèle et sa formulation établis, nous pouvons vérifier beaucoup plus rapidement, et moduler aisément les valeurs de paramètres dans un large domaine sans contraintes expérimentales.

Dans la troisième méthode, nous avons analysé les produits de corrosion formés sur la surface de l'acier par la spectroscopie Raman *in situ* dans plusieurs conditions de polarisation (régulation en potentiel ou en courant) et dans des solutions différentes et en fonction de la fréquence de perturbation.

Nous avons constaté que le signal alternatif de 50Hz est trop rapide pour transformer les produits de corrosion formés en états ferreux et ferrique pour chaque cycle anodique et cathodique, ce qui ne veut pas nécessairement dire qu'aucune transformation quantitative de cette nature ne se produit même dans la courte durée d'un cycle. En revanche, nous avons vérifié expérimentalement qu'en basses fréquences (0.1, 1, 10 Hz), l'oxydation et la réduction alternative sont possible pour chaque cycle. En plus de la vitesse de réaction, plus la fréquence diminue plus la charge impliquée dans le processus faradique augmente, comme nous l'avons montré sur le figure (4.34). A contrario, dès que la fréquence de perturbation AC s'élève au-delà d'une dizaine d'hertz, la fraction de la charge alternative totale consommée en processus faradique décroît considérablement. En global, le passage du courant alternatif faradique dans le domaine anodique peut provoquer la corrosion AC, mais c'est un processus relativement lent. Par ailleurs, nous avons constaté que plus la fréquence de perturbation en potentiel est élevée, plus le temps nécessaire pour corroder significativement le métal est long.

Malgré la complexité du sujet entrepris dans ce mémoire et la multitude de paramètres intervenants dans le phénomène de corrosion AC, nous avons réussi à apporter une contribution à la compréhension de ce phénomène et à établir une base utile pour continuer la recherche sur ce thème. Celle-ci doit se poursuivre car la dynamique du phénomène sur des temps d'essais relativement longs (de l'ordre de un à quelques mois par exemple) n'a pas pu être examinée expérimentalement et a seulement été amorcée sur le plan théorique. Or en situation pratique sur une canalisation protégée cathodiquement, les évolutions de la chimie de l'électrolyte à l'interface, notamment l'évolution du pH sous l'influence de la polarisation cathodique, sont susceptibles de faire évoluer notablement les réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu. En conséquence l'intensité du phénomène de corrosion AC et sa relation avec les paramètres décrivant la perturbation alternative, la polarisation cathodique et l'environnement, peuvent être significativement modifiées par ces évolutions. L'étude fine des critères pour la prévention ou la maîtrise de la corrosion AC doit donc nécessairement passer par cet examen de la dynamique du phénomène.

## **Perspectives**

Compte tenu des résultats, de nombreuses perspectives sont envisageables, aussi bien en laboratoire que sur le terrain :

### **1. Etude de laboratoire**

- Une étude complète sur l'évolution du pH à l'interface métal / sol et son impact sur le phénomène de corrosion AC
- Une étude à visée « mécanistique » de façon à développer un modèle prenant en compte l'ensemble des processus élémentaires pouvant jouer : réduction cathodique de l'eau, oxydation du fer ferreux et réduction du fer ferrique. Nécessairement cette étude s'intéresserait à l'importance de l'hétérogénéité interfaciale quelle qu'en soit l'origine, et au rôle du transfert de masse en paroi sur les conditions d'évolution du système.
- Développer un outil (critère) d'évaluation du risque de corrosion AC en mesurant la vitesse de corrosion d'un coupon d'acier au carbone immergé dans le sable humide, particulièrement sur des échéances de temps nettement plus longues, aptes à prendre

en compte les modifications, pouvant survenir à moyen terme, de la chimie du milieu électrolytique à la surface de l'acier surface.

## **2. Etude de terrain**

- Appliquer la méthode de l'acquisition simultanée du courant et du potentiel sur terrain ce qui nous permet d'évaluer les deux courants faradique et capacitif et d'étudier de manière réaliste ce type de corrosion.
- Trouver une méthode pratique complémentaire à la méthode des « mises à la terre » actuellement utilisée, pour diminuer l'effet du champ électromagnétique alternatif sur les pipelines enterrés sous protection cathodique, lorsque cette méthode n'est pas suffisante pour permettre de maîtriser le phénomène.

# REFERENCES



## Références

- [1] S. Gastaud, “Influence de l’état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz” Thèse de Doctorat UPR 15, p 25, Université Paris 6, Paris, 2002.
- [2] J.P. Beringuier, F. Laurens, P. Notarianni, « un exemple de programme de maintenance établi sur une analyse des risques », Association Technique de l’industrie du gaz en France (ATG), 2000, Paris, ATG 17 p.
- [3] G. Béranger, H. Mazille « Corrosion et Anticorrosion, *pratique industrielle* » Hermès Science Publication, Paris, 2002.
- [4] « Protection cathodique, Guide Pratique », Ed. TECHNIP, Paris 1986.
- [5] W. Shepherd, « Pipe & Pipelines International », 1987 ; 18.
- [6] M. Meyer, X. Campaignolle, “interactions enter revêtement protection cathodique” Note interne Gaz de France, 1998, MM 98i988, 60p.
- [7] J. D. Kellner “temperature dependence of cathodic disbandment of tape pipeline coatings”, proceedings of symposium of corrosion protection by organic coatings Princeton (NJ), 1987, p 48- 59.
- [8] M. Roche, “Qualification and Certification in the field of Cathodic Protection: Present situation and possible European Scheme”, CEOCOR *Congress*, Bruxelles, 9-12 mai, 2000.
- [9] Recommandations pour la compatibilité entre mises à la terre et protection cathodique, Commission Protection Cathodique et Revêtements Associés, CEFRACOR, Octobre, 2005.
- [10] Overview of potential for under grounding the electricity networks in Europe, prepared for DG TREN/ European commission, Final report February, London, 2003.
- [11] Les lignes à haute tension, Département fédéral de l’environnement des transports, de l’énergie de la communication DETEC, Office fédéral de l’environnement OFEV, Division protection de l’air et RNI, Suisse, Février, 2006.
- [12] Source site du Réseau de Transport de l’électricité Français (RTE) : <http://www.rte-france.com/index.jsp>.



- 
- [13] Jean-Marie Danze, Roger Santini, Pierre Le Ruz, Michel Bousquet : « Pourquoi et Comment mesurer les champs électriques et magnétiques 50/60 Hertz ? » Ed Arys.Coll. Encre. 1995.
  - [14] Douglas. C. Giancoli, Physique Général, Électricité et Magnétisme, 1<sup>ère</sup> édition, 1993.
  - [15] M. Buchler, F. Stalder and, H. G. Schoneich, “New Electrochemical Method for the Detection of AC Corrosion”, CEOCOR, 7th international Congress, Editor, Brussels, Belgium, 2004.
  - [16] CEN TC 219 No 329: Evaluation of AC corrosion likelihood of buried pipelines, application to cathodically protected pipelines 2004.
  - [17] M. H. Shwehdi, U. M. Johar, Transmission Line EMF Interference with Buried Pipeline: Essential and Cautions, proceedings of international conference on non-ionizing at UNITEN (ICNIR 2003).
  - [18] Peabody, A. W, and A. L. Verhiel, “The Effects of High Voltage Alternating Current (HVAC) Transmission Lines On Buried Pipelines” Paper No. PCI-70-32, Presented at the Petroleum and Chemical Industry Conference, Tulsa, Oklahoma, Sept. 15, 1970.
  - [19] Kirkpatrick, E. L. “Induced AC Voltages on Pipelines May Present a Serious Hazard,” *Pipe line and Gas Journal*, October, 1997.
  - [20] I. A. Metwally, F. Heidler, “Mitigation of produced voltage in AC overhead power-lines/ pipelines parallelism during power frequency and lightning conditions” *Euro. Trans. Electr. Power*, 2005; 15: 315-369.
  - [21] RD. Southey, FP. Dawalibi, W. Vukonich, “Recent advances in the mitigation of AC voltages occurring in pipelines located close to electric transmission lines”, *IEEE Transaction on Power Delivery*, 1994; 9:1090-1097.
  - [22] A. Osella, P. Martinelli, AB. Favetto, E. Lopez, “Induction effects of 2D structures on buried pipelines, *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing* 2002.40/1976205;
  - [23] Richard W. Bonds, PE , The Effect Of Overhead AC power Lines Paralleling Ductile Iron Pipelines, DIPRA Research and Technical Director, 1999.

- [24] E. Collet, B. Delores, M. Gabillard, I. Ragault, “Corrosion due to AC Influence of Very High Voltage Power Lines on Polyethylene-Coated Steel Pipelines: Evaluation of Risks – Preventive Measures, Anti-Corrosion Methods and Materials”, 48, N° 4, pp. 221-226, 2001.
- [25] AC corrosion on cathodically protected pipelines; guidelines for risk assessment and mitigation measures, CeoCor, Luxembourg, 2001.
- [26] Chistian Mouychard, Induction des Lignes à Haute Tension sur les Canalisations Enterrées, Présentation en Rencontre 6, de CEFRACOR, Paris, 4 Déc 2006.
- [27] G. Heim, G. Peez, « The influence of alternating current of buried and cathodically protected high pressure gas pipelines Gas Erdgas, vol.133 no3, 1992.
- [28] L.V. Nielsen, P. Cohn, “AC corrosion and electrical equivalent diagrams,” CEOCOR, Committee on the Study of Pipe Corrosion and Protection, 5th International Congress, Bruxelles, Belgium, 2000.
- [29] M. Buchler, C.H. Voute, H.G. Schoneich, “Evaluation of the effect of cathodic protection levels on the ac corrosion on pipelines, Eurocorr 2007, paper n° 1445.
- [30] M. Buchler, H.G. Schoneich, F. Stalder, „Discussion of criteria to assess the alternating current corrosion risk of cathodically protected pipelines, Joint technical meeting on pipeline research, Proceedings Volume Paper 26, 16-20. Mai 2005 Orlando, Florida, USA (2005).
- [31] L.V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohen, „On-site measurements of AC induced corrosion: effect of AC and DC parameters” – a report from the Danish Activities, CEOCOR conference June 2004 Dresden, Sector A.
- [32] L.V. Nielsen, P. Cohn, “Role of Alkalization in AC induced corrosion of pipelines and consequences hereof in relation to CP requirements”, CORROSION/2005, paper no. 05188 (Houston, TX: NACE. 2005.
- [33] L.V. Nielsen, P. Cohn, “AC corrosion in pipelines. Field experiences from a highly corrosive test site using ER corrosivity probes”, CEOCOR, 2003.
- [34] L.V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, “A field study of line current and corrosion rate measurements in a pipeline critically interfered with AC and DC stray currents”, CEOCOR, 2006.

- [35] J.O.M. Bokris, A.K.N Reddy, Modern electrochemistry, "An introduction to an interdisciplinary area, vol.2 (New York, NY: Plenum Press, 1970.
- [36] P. J. Gellings, "The influence of alternating potential or current polarization on the corrosion rates of metals", *Electrochimica Acta*, Vol 7, Issue 1, January-February 1962, Pages 19-24.
- [37] S.B. Lalvani, X.A. Lin, "A Theoretical Approach for Predicting AC-Induced Corrosion", *Corrosion Science* 36, 6 (1994): pp. 1039-1046.
- [38] U. Bertocci, "AC Induced Corrosion, the Effect of an Alternating Voltage on Electrodes under Charge-Transfer Control, *Corrosion*, 35, N° 5, pp. 211-215, 1979.
- [39] S.B. Lalvani, X. Lin, "A Revised Model for Predicting Corrosion of Materials Induced by Alternating Voltages", *Corrosion Science*, 38, N° 10, pp. 1709-1719, 1996.
- [40] K. Darowicki, "Linearization in impedance measurement", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 12, pp. 1781-1788, 1997.
- [41] R. W. Bosch, W. F. Bogaerts, "A theoretical study of AC-induced corrosion considering diffusion phenomena", *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 2/3, pp. 323-336, 1998.
- [42] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M.P. Pedferri, "Influence of AC corrosion kinetics for carbon steel, zinc and copper", *Corrosion* 2005, paper No. 05189. 2005.
- [43] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M. Pedferri, "Laboratory testing on the influence of alternated current on steel corrosion", *Corrosion* 2004, paper No. 04208. 2004.
- [44] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, "Laboratory test results of AC interference on polarized steel", *Corrosion* 2003, paper No. 03704. 2005.
- [45] S. Pookote, D.T. Chin, "Effet of alternating current on the underground corrosion of steels", *Materials Performance* 17, 3 (1978), p:9.
- [46] D. Funk, H.G. Schoeneich, "Problems with coupons when assessing the AC-corrosion risk of pipelines", *3R International, Special Steel Pipelines* 41, 10-11 (2002): p. 54.

- 
- [47] R. Gummow, R. Wakelin, S. Segall, "AC corrosion, a new challenge to pipeline integrity" CORROSION /98, paper no. 98566 (Houston, TX: NACE, 1998).
- [48] A. Pourbaix, P. Carpentiers, R. Gregoor, "Detection and assesement of alternating current corrosion", Materials Performance 38, 3 (2000):pp. 34-39.
- [49] S. Goidanich, "Influence of alternating current on metals (sic) corrosion", PhD thesis, Politecnico di Milano, 2005.
- [50] J. Newman, "Resistance for flow of current to a disk", J. Electrochem. Soc., **113**, N° 5, (1966) p. 501,
- [51] CEN/TS 15280, "Evaluation of a.c. corrosion likelihood of buried pipelines. Application to cathodically protected pipelines", Experimental european standard XP, February 2007.
- [52] F. Stalder, "Influence of soil composition on spread resistance and of AC corrosion on cathodically protected coupons", CEOCOR, Committee on the study of pipe corrosion and protection, 5<sup>th</sup> International congress, Brussels, Belgium, 2000.
- [53] L.V. Nielsen, F. Galsgaard, "Sensor technology for on-line monitoring of ac induced corrosion along pipelines," CORROSION/2005, paper no. 05375 (Houston, TX: NACE, 2005).
- [54] Y. Hosokawa, F. Kajiyama, Y. Nakamura, "New CP criteria for elimination of the risks of AC corrosion and overprotection on Cathodically protected pipelines" Corrosion 2002, paper no. 02111 (Houston, TX: NACE, 2002).
- [55] P. Carpentiers, R. Gregoor, A. Pourbaix, "AC corrosion: detection, investigations and mechanisms", Eurocorr 2003, Budapest, 2003.
- [56] K.G Compton, "The underground corrosion of copper and the effect of AC on concentric neutrals of URD cable" Conference; Corrosion 81, Toronto, Canada, 1981, paper no 145.
- [57] T. Charlton, "Earthing Practice' Copper Development Association, publication 119, 1997.
- [58] W. Qiu, M. Pagano, G. Zhang, S.B. Lalvani, "A periodic voltage modulation effect on the corrosion of Cu-Ni alloy", Corrosion Science 37, 1 (1995):pp.97-110.

- [59] D-T. Chin, S. Venkatesh, “A study of alternating voltage modulation on the polarization of mild steel” *Journal of Electrochemical society* 126, 11 (1979): pp. 1908-1913.
- [60] K.V. Quang, F. Brindel, G. Laslaz, R. Buttoudin, “Pitting mechanism of aluminium in hydrochloric acid under alternating current”, *J? Electrochem. Soc.*, **130**, 6 (1983) 12481.
- [61] D.T .Chin, “Corrosion by alternating current”, *International Congress on metallic corrosion*, Toronto, Canada, 3-7 June 1984.
- [62] V. Chaker, “Corrosion problems caused by bare copper grounding” *Conference; Corosion 79*, Atlanta, GA, USA, 1979, paper no 56.
- [63] O.W. Zastrow, “Underground corrosion and electrical grounding”, *IEEE Transactions on industry and general applications*, Jan/Febr 1980.
- [64] R. Gummow, R. Wakelin, S. Segall, “AC corrosion, a new threat to pipeline integrity”, *Proceedings of 1<sup>st</sup> International Pipelines Conference (IPC)*, Calgary, Canada, 1996.
- [65] R. Wakelin, R. Gummow, S. Segall, “AC corrosion-case histories, test procedures, and mitigation”, *Corrosion 98*, San Diego CA, USA, 1998, paper no. 565.
- [66] D. Markovic, V. Smith, S. Perera, S. Elphick, “Modelling of the interaction between gas pipelines and power transmission lines in shared corridors”, *Australasian University Power Engineering Conference (AUPEC 2004)*, 26-29 Sept 2004, Brisbane; Australia.
- [67] B. Demoulin, P. Degauque, “Blindages électromagnétiques” *Laboratoire de radio propagation électrique*, UPRSSA, CNRS 8023.
- [68] A. Al-Badi, K. Ellithy, S. Al-Alawi, “Prediction of voltages on mitigation pipelines paralleling electric transmission lines using an artificial neural network”, *The J. of Corr. Sci. and Engin.* **10**, 29 Marche 2007.
- [69] R. D. Southey, W. Ruan, F.P. Dawalibi, S. Fortin, “Estimating AC mitigation requirements for pipelines installed in high voltage AC corridors: fault conditions”, *Corrosion* 2003.

- [70] D. Markovic, V. Smith, S. Perera, "Evaluation of gradient control wire and insulating joints as method of mitigating induced voltage in gas pipelines", Proc. AUPEC05, Sept. 2005, Hobart, Australia, Paper S01.5.
- [71] A.S. Farag, J. Bakhawain, T.C. Chen, Y. Du, L. Hu, G. Zheng, D. Penn, J. Thomson, "Distribution lines electromagnetic fields: management and design guidelines", Proceedings CIGRE Session, 2000, paper 36-105.
- [72] S. Rodich, P. Musser, "Evaluation of measures and costs to mitigate magnetic fields from transmission and distribution lines", 37<sup>th</sup> IEEE Rural Electric Power Conference, Apr. 1993.
- [73] A. Robert, J. Hoeffelman, "Round table on Magnetic field mitigation techniques", CIRED 2003. J. L. Crolet, G. Béranger, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Techniques de l'ingénieur 1998, M 150.
- [74] J. L. Crolet, G. Béranger, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Techniques de l'ingénieur 1998, M 150.
- [75] J. Om. Bockris et A. K. N. Reddy, « Modern Electrochemistry » Plenum Press, New York, 1970.
- [76] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, « Cinétique électrochimique », HERMANN, éditeurs des sciences et des arts, Paris, 1996.
- [77] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications", Wiley Interscience Publications, 2000.
- [78] J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation editors", ASTM, 1993.
- [79] C. Gabrielle, « Identification des processus électrochimiques par analyse de leur réponse en fréquence », Manuel de la formation permanente, Cours théorique, UPR15, Paris.
- [80] C. Delouis, B. Tribollet, "Avances in Electrochemical Science and Engineering", Vol.2, Ed; by H.Gerischer and C.W.Tobias. VCH (1991), p.205.
- [81] H. H. Girault « Electrochimie Physique et Analytique », Lausanne. 2001.
- [82] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, F. Fillaux, « Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur- Traité Analyse et Caractérisation », 1999.
- [83] C. V. Raman, Indian J. Phys. **2** (1928) 387.
- [84] R. L. McCreery, "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis", Wiley-Interscience, 2000.

- [85] D. Neff., et al., “Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms”. *Journal of Raman Spectrometry*, 2004. 35(Special Issue on the application of Raman spectroscopy in art and archaeology): p.739-745.
- [86] C. Le Gressus, « Microscopie électrique à balayage, Techniques de l'ingénieur- Traité Analyse et Caractérisation ».1995.
- [87] M. Sfaira, A. Shiri, M. Keddou, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4395.
- [88] L. Lanarde, “Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol” Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2005.
- [89] R.W. Bosch, W. F. Bogaerts, « Harmonic analysis of corroding systems considering diffusion phenomena », *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 12, Dec 1996.
- [90] Shun-Ichi Miyazaki, Kunitaro Takahashi, Kazuko Tsuda, and Mitsunobu Yoshii, “Analysis of non-linearity observed in the current—voltage relation of the tunicate embryo” *J Physiol.* 1974 April; 238(1): 55–77.
- [91] J. Schonek, “Les singularités de l'harmonique 3”, *Cahier Technique* n° 202, Schneider Electric, édition septembre 2000.
- [92] Luc Lasne, J.C Gianduzzo, Didier Geoffroy, « Electrotechnique », Université Bordeaux 1, 2007.
- [93] C. Collombet, J. M. Lupin, J. Schonek, “perturbation harmonique dans les réseaux pollués, et leur traitement”, *Cahier Technique* n° 152, Schneider Electric, 1999.
- [94] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, « Harmonic analysis of carbon dioxide corrosion », *Corrosion Science* 44 (2002):pp.1213-1221.
- [95] B. Hirschorn, I. Ibrahim, M.E. Orazem, M. Takenouti, B. Tribollet, Meeting Abstracts- MA 2008-01, 213th Meeting of The Electrochemical Society May 18-22, Phoenix, AZ 2008.
- [96] H. Xiao, S.B. Lalvani, “A linear model of alternating voltage-induced corrosion”, *Journal of Electrochemical Society*, 155 (2) C69- C74, 2008.
- [97] Op. cit: Corless et al. On the Lambert W function, *Adv. Computational Maths.* 5, (1996) 329.
- [98] Ibrahim, B. Tribollet, H. Takenouti, M. Meyer, S. Fontaine, H-G. Schoeneich, « Effet de signaux alternatifs de large amplitude sur la courbe de polarisation d'une interface acier – électrolyte aqueux », revue *Matériaux & Techniques*, MT08028, 2008.

- 
- [99] Ibrahim, B. Tribollet, H. Takenouti, X. Campaignole, S. Fontaine, P. France, H-G. Schoeneich, « Etude du redressement faradique par analyses harmoniques », in « Acte du Forum sur les impédances électrochimiques », 20 (2006), C2, édité par C. Gabrielli, Paris.
- [100] C. Deslouis, C. Gabrielli, and B. Tribollet, « An Analytical Solution of the Nosteady Convective Diffusion Equation for Rotating Electrodes », *Electrochem. Soc.*, 130, 2044 (1983).
- [101] N.Boucherit, A.Hugot-Le Goff, and S.Joiret, “Raman studies of corrosion films grown on iron and iron-molybdenum (Fe-6Mo) in pitting conditions”, *Corrosion Science*, 1991, 32 (5-6), 497-507.
- [102] D.L.A.De Faria, S.V.Silva, and M.T.De Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28 (11), 873-878.
- [103] D.Thierry, D.Persson, C.Leygraf, D.Delichere, S.Joiret, C.Pallotta, and A.Hugot-Le Goff, “In-situ Raman spectroscopy combined with x-ray photoelectron spectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on iron-chromium single crystals”, *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 (2), 305-310.
- [104] P.Allongue and S.Joiret, “Structure sensitive in situ Raman study of iron passive films using SERS-active Fe/Au(111) substrates”, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, 71 (11), 115407/1-115407/7.
- [105] M. N. Boucherit « Application de la spectroscopie Raman à l’étude de la corrosion électrochimique du fer des aciers inoxydables » Ph. D Thesis Paris 6 University, Spécialité Chimie physique Paris, 1990.
- [106] L. Lanarde, X. Campaignolle, S. Joiret, and M. Meyer “Corrosion products evolution on cathodically protected pipeline steel”, *Eurocorr 2005*.



# **LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS**



## Liste des symboles et abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
AFT	Analyseur de fonction de transfert	
$B_a$	Pente de Tafel anodique	V décade <sup>-1</sup>
$B_c$	Pente de Tafel cathodique	V décade <sup>-1</sup>
$b_a = 2.3 / B_a$	Coefficient de Tafel anodique	V <sup>-1</sup>
$b_c = 2.3 / B_c$	Coefficient de Tafel cathodique	V <sup>-1</sup>
$B$	Induction magnétique	Tesla ou Wb m <sup>-2</sup>
$C_{DL}$	La capacité de double couche	F
$C$	Concentration	mol L <sup>-1</sup>
$C_{OH, \infty}$	Concentration de OH <sup>-</sup> dans la solution	mol L <sup>-1</sup>
$C_{OH}(0)$	Concentration de OH <sup>-</sup> à la surface	mol L <sup>-1</sup>
$D$	Coefficient de diffusion	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_{OH}$	Coefficient de diffusion de OH <sup>-</sup>	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_{O_2}$	Coefficient de diffusion de O <sub>2</sub>	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$d$	Distance entre pipeline et ligne HT	cm
$d_{\text{déf}}$	Diamètre de défaut	cm
$E_0$	Potentiel d'équilibre	V
$E(t)$	Potentiel global (effectif) à l'interface	V
$\Delta E$	Amplitude du potentiel effectif	V
$E_{\text{corr}}$	Potentiel de corrosion	V
$E_{\text{fém}}$	Tension f.é.m. induite	V
$E_{\text{corr, AC}}$	potentiel de corrosion sous AC	V
$E_{\text{eff}}$	Potentiel alternatif efficace	V

$E_{PC}$	Potentiel de protection cathodique à l'interface	V
ECS	Electrode au calomel saturée	V
$F$	constant de Faraday (96485 C.mol <sup>-1</sup> )	C
$f$	Fréquence de perturbation AC	Hz
GR	rouille verte (green rust)	
HT	Haute tension	
$\vec{H}_{CM}$	Champ magnétique	V A <sup>-1</sup> s
$H_{cond}$	Hauteur de conducteur de la ligne HT	m
$h$	constante de Planck (6.626 10 <sup>-34</sup> )	J.s
$I$	Densité du courant	A cm <sup>-2</sup>
$I_{AJST}$	Le courant ajusté par l'équation (2.14)	A cm <sup>-2</sup>
$I_{CD}$	Courant de charge de la capacité de double couche	A cm <sup>-2</sup>
$I_F$	Courant faradique	A cm <sup>-2</sup>
$I(t)$ ou $I_G$	Courant global instantané ( $I_{CD} + I_F$ )	A cm <sup>-2</sup>
$I_{a,F}$	Densité du courant faradique anodique	A cm <sup>-2</sup>
$I_{c,F}$	Densité du courant faradique cathodique	A cm <sup>-2</sup>
$\bar{I}_{a,F}$	Densité du courant moyen faradique anodique	A cm <sup>-2</sup>
$\bar{I}_{c,F}$	Densité du courant moyen faradique cathodique	A.cm <sup>-2</sup>
$I_{corr}$	Courant de corrosion	A
$I_{AC}$	densité du courant AC	A cm <sup>-2</sup>
$I_{DC}$	densité du courant continu	A cm <sup>-2</sup>
$I_{PC}$	densité du courant de PC	A cm <sup>-2</sup>
$I_{lim}$	Densité de courant limite	A cm <sup>-2</sup>
$I_n$	Densité d'harmonique d'ordre n	A cm <sup>-2</sup>

$I_{\text{corr,AC}}$	Densité du courant de corrosion sous AC	$\text{A cm}^{-2}$
$I_{\text{diss,AC}}$	Densité du courant de dissolution sous AC	$\text{A cm}^{-2}$
$j_{\text{OH}^-}$	Flux de $\text{OH}^-$	$\text{mol s}^{-1}$
$L$	Longueur du parallélisme entre pipeline et lignes HT	m
$M$	Inductance mutuelle entre la ligne HT et le pipeline	$\Omega \text{ m}^{-1} \text{ s}$
PC	Protection cathodique	
$Q_{\text{a,F}}$	Quantité d'électricité anodique faradique	$\text{C cm}^{-2}$
$Q_{\text{c,F}}$	Quantité d'électricité cathodique faradique	$\text{C cm}^{-2}$
$R$	Constante de gaz (8.314)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$R_{\text{E}}$	Résistance d'électrolyte	$\Omega$
RF	Redressement faradique	
$R_{\text{p}}$	Résistance de polarisation	$\Omega$ ou $\Omega \text{ cm}^2$
$R_{\text{s}}$	Résistance du sol	$\Omega$
$R_{\text{TC}}$	Résistance de transfert charge	$\Omega$ ou $\Omega \text{ cm}^2$
$S$	La surface	$\text{cm}^2$
$S_{\text{max}}$	Amplitude crête d'un signal électrique	V ou $\text{A cm}^{-2}$
$S_{\text{eff}}$	Amplitude efficace d'un signal électrique	V ou $\text{A cm}^{-2}$
$\langle S \rangle$	Valeur moyenne $S(t)$ : composante continue	V ou $\text{A cm}^{-2}$
$T_{\text{AC}}$	Période du courant alternatif	s
$T$	température	K
$v$	Vitesse de balayage	$\text{mV.s}^{-1}$
$U_{\text{AJST}}$	Le potentiel ajusté par l'équation (3.6)	V
$U_{\text{AC}}$	Potentiel de perturbation alternatif	V
$\Delta U_{\text{AC}}$	Amplitude du potentiel AC	V
$U_{\text{DC}}$	Potentiel continu appliqué	V

$U_{PC}$	Potentiel de PC appliqué	V
$U(t)$	Potentiel global instantané (AC+DC)	V
$Z_h$	Impédance interfaciale de défaut du pipeline	$\Omega$
$Z_E$	Impédance d'électrolyte	$\Omega$
$Z_F$	Impédance faradique	$\Omega$ ou $\Omega \text{ cm}^2$
$Z_w$	Impédance de diffusion	$\Omega$ ou $\Omega \text{ cm}^2$
$Z_{int}$	Impédance à l'interface	$\Omega$ ou $\Omega \text{ cm}^2$
$\delta$	Epaisseur de couche de diffusion	cm
$\kappa$	Conductivité	$\text{S cm}^{-1}$
$\mu_r$	Perméabilité relative	Sans dimension
$\theta$	Flux magnétique	Wb ou V s
$\omega$	Pulsation du courant alternatif	$\text{radian s}^{-1}$
$ \mathcal{E}_{ind} $	Taux de variation du flux magnétique	$\text{Wb s}^{-1}$
$\rho_s$	Résistivité du sol	$\Omega \text{ cm}$
$\eta$	Surtension appliquée	V
$\nu_0$	Fréquence de vibration des liaisons	Hz
$\varphi_n$	Déphasage d'harmonique d'ordre n	Degré
$\tau$	Constante de temps de relaxation	s
$\rho_h$	Résistivité d'électrolyte remplissant le défaut	$\Omega \text{ cm}$

# ANNEXES





## Annexe A : L'oxydation coulometrique

La formation des produits de corrosion par la perturbation AC s'accumule à la surface du métal, où les ions  $\text{Fe}^{+2}$  vont s'oxyder en ions  $\text{Fe}^{+3}$  en présence d'oxygène.

De plus, les processus de corrosion AC se déroulent sous des conditions alcalines où la passivation d'acier est possible. Alors, il est possible de déterminer la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  par l'oxydation coulometrique en  $\text{Fe}^{+3}$ . Pour ce faire, d'abord le témoin, un coupon connecté au pipeline, est isolé du pipeline, puis le film passif composé de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à la surface du métal est oxydé par un courant anodique constant. La quantité d'électricité nécessaire pour passiver complètement le témoin est l'indicateur sur la quantité de produits de corrosion accumulés, cette échelle peut être utilisée pour évaluer le degré de corrosion. Elle est donnée dans le tableau (A.1).

Charge ( $\text{C cm}^{-2}$ )	Niveau de corrosion	Description
0	0	Pas de corrosion
0 à 0,1	1	Corrosion faible
0,1 à 1	2	Corrosion moyen
1 à 5	3	Corrosion élevée
Plus de 5	4	Corrosion très levée

## Annexe B : Courant moyen sous perturbation sinusoïdale de potentiel

Le résultat du développement en série de Taylor de l'équation (3.12) est donné par l'équation 3.14). Nous donnons le détail de ce calcul.

$$\int \sin^n(x).dx = -\frac{\sin^{n-1}(x).\cos(x)}{n} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2}(x).dx \quad (C-1)$$

Le courant moyen anodique s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \bar{I}_a &= \frac{1}{T} \int_0^T I_{a,0} \left\{ 1 + \sum_1^n \frac{b_a^n \Delta U^n}{n!} \sin^n(\omega t) \right\} dt \quad \Rightarrow \\ \bar{I}_a &= \frac{I_{a,0}}{T} \left\{ T + \sum_1^n \frac{b_a^n \Delta U^n}{n!} \left[ \frac{1}{n} \sin^{n-1}(\omega t) \cos(\omega t) \right]_0^T + \sum_1^n \frac{b_a^n \Delta U^n}{n!} \left( \frac{n-1}{n} \int_0^T \sin^{n-2}(\omega t).dt \right) \right\} \end{aligned} \quad (C-2)$$

Le terme  $\left[ \sin^{n-1}(\omega t) \cos(\omega t) \right]_0^T$  étant zéro, le courant moyen anodique peut s'écrire alors :

$$\bar{I}_a = I_{a,0} \left\{ 1 + \frac{1}{T} \sum_1^n \frac{b_a^n \Delta U^n}{n!} \left( \frac{n-1}{n} \int_0^T \sin^{n-2}(\omega t).dt \right) \right\} \quad (C-3)$$

Quand,  $n$  est impair, l'intégrale est zéro :

$$\frac{n-1}{n} \int_0^T \sin^{n-2}(\omega t).dt = \frac{n-1}{n} \times \frac{n-3}{n-2} \times \frac{n-5}{n-4} \times \dots \times \frac{2}{3} \times \int_0^T \sin^n(\omega t).dt = 0$$

Alors l'équation du courant moyen anodique :

$$\bar{I}_a = I_{a,0} \cdot \left( 1 + \sum \frac{b_a^{2n} \cdot \Delta U^{2n}}{2n!} \cdot \alpha_{2n} \right)$$

$$\text{Où } \alpha_{2n} = \frac{2n-1}{2n} \times \frac{2n-3}{2n-2} \times \frac{2n-5}{2n-4} \times \dots \times \frac{1}{2} = \frac{2n!}{2^{2n} \cdot (n!)^2}$$

En remplaçant  $\alpha_{2n}$  par sa valeur, on obtient l'expression (3.14).

## Annexe C : Code de SCILAB

```

1 // Modélisation de corrosion AC//
2 Cdl=50*10^(-6);
3 Re=400;
4 icorra=10*10^(-6);
5 icorrcl=9.5*10^(-6);
6 icorre2=0.5*10^(-6);
7 Ecorr=-0.5;
8 ilim=0.00005;
9 Ucp=-0.8;
10 bta=0.03;
11 btc1=0.05;
12 btc2=0.05;
13 dU=3;
14 tau=Cdl*Re;
15 pi=%pi;
16 fr=50;
17 // Equation differentielle//
18 f function Edot=f(t,E), Edot= -(1/Cdl)*(icorra*exp((E-Ecorr)/bta)-
19 icorrcl*exp((-E+Ecorr)/btc1)/(1-icorrcl/ilim+ icorrcl*exp((-E+Ecorr)/btc1)/ilim)
20 -icorre2*exp((-E+Ecorr)/btc2))-E/tau+Ucp/tau+(dU/tau)*sin(2*pi*fr*t),endfunction
21 // Conditions initiales//
22 E0=-0.75;
23 t0=0.1;
24 t=0.1:.00001:0.2;
25 E=ode(E0,t0,t,f);
26 F=E';
27 fprintfMat('E Ucp -0.9 .xls', F);
28 T=t';
29 fprintfMat('temps.xls', T);
30 // Calculer le courant faradique//
31 If=icorra*exp((E-Ecorr)/bta)-icorrcl*exp((-E+Ecorr)/btc)/(1-icorrcl/ilim + icorrcl*exp((-E+Ecorr)
32 icorrch*exp((-E+Ecorr)/btch);
33 G=If';
34 fprintfMat('I Ucp -0.9 .xls', G);
35 plot(t,If); plot (t,E);
36

```

Line: 20 Column: 72 Logical line: 20

Démarrer Orange 2 Explorateur ... 7 Microsoft Of... scilab-4.1.2 (0) SciPad 6.129.... Mes documents 00:48

Avec  $ilim \Rightarrow I_{lim}$ ,  $bta \Rightarrow b_a$ ,  $btc1 \Rightarrow b_{c,O_2}$ ,  $btc2 \Rightarrow b_{c,H_2O}$ ,  $Re \Rightarrow R_E$ ,  $Cdl \Rightarrow C_{DL}$ ,  
 $Ecorr \Rightarrow E_{corr}$ ,  $Ucp \Rightarrow U_{PC}$ ,  $dU \Rightarrow \Delta U_{AC}$ ,  $icorra \Rightarrow I_{corr,a}$ ,  $icorrcl \Rightarrow I_{corr,C,O_2}$ ,  
 $icorre2 \Rightarrow I_{corr,c,H_2O}$ .

## Annexe D : Fonction W de Lambert

La fonction **W de Lambert**, nommée ainsi à l'honneur de Johann Heinrich Lambert, est aussi appelée la *fonction Oméga*. Elle est la fonction réciproque de  $f$  définie pour tout nombre complexe  $\omega$  :

$$f(\omega) = \omega \cdot \exp(\omega).$$

Ce qui implique que pour tout nombre complexe  $z$ , nous avons :

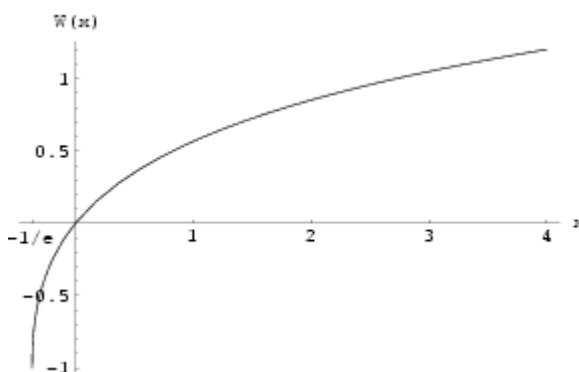
$$W(z) \cdot \exp(W(z)) = z$$

$$Y = X \cdot \exp(X) \Leftrightarrow X = W(Y)$$

Puisque la fonction  $f$  n'est pas injective, la fonction  $W$  est multiforme.

Si nous nous limitons aux arguments réels  $x \geq -1/e$  (ce qui exige  $\omega \geq -1$ ) alors il existe une fonction et une seule  $W_0$  définie, dont la représentation graphique est représentée sur la figure ci-dessous.

Nous avons  $W_0(0) = 0$  et  $W_0(-1/e) = -1$ .



La fonction  $W$  de Lambert ne peut pas être exprimée à l'aide de fonctions élémentaires. Elle est utile en combinatoire, par exemple dans l'énumération des arbres. Elle peut être utilisée pour résoudre diverses équations qui comportent des exponentielles et apparaît aussi dans les solutions d'équations différentielles à temps-retardés, telles que  $y'(t) = a y(t - 1)$ .

# **ADDENDUM**



## Introduction

Malgré toutes les études sur la corrosion AC, les critères fiables et unanimement acceptés pour la détermination du risque de corrosion AC ne sont pas encore établis. Pour combler ces lacunes, nous essaierons de proposer un nouveau critère d'évaluation du risque de corrosion AC basé sur la mesure de la quantité de charges anodiques. Pour atteindre ce but, une série d'essais a été réalisée au cours d'un stage effectué par David SICSIC au sein du pôle TTP du CRIGEN de la DRI GDF-SUEZ à Saint-Denis.

Ces essais de corrosion ont été effectués sur une courte ou moyenne durée (de quelques heures à une semaine), en présence d'une perturbation alternative sous régulation de potentiel ou de courant, sur des échantillons en acier immergés en cellules d'essais classiques ou enterrés dans des soil box, simulant la situation réelle des défauts de revêtement sur les canalisations enterrées..

## Conditions expérimentales

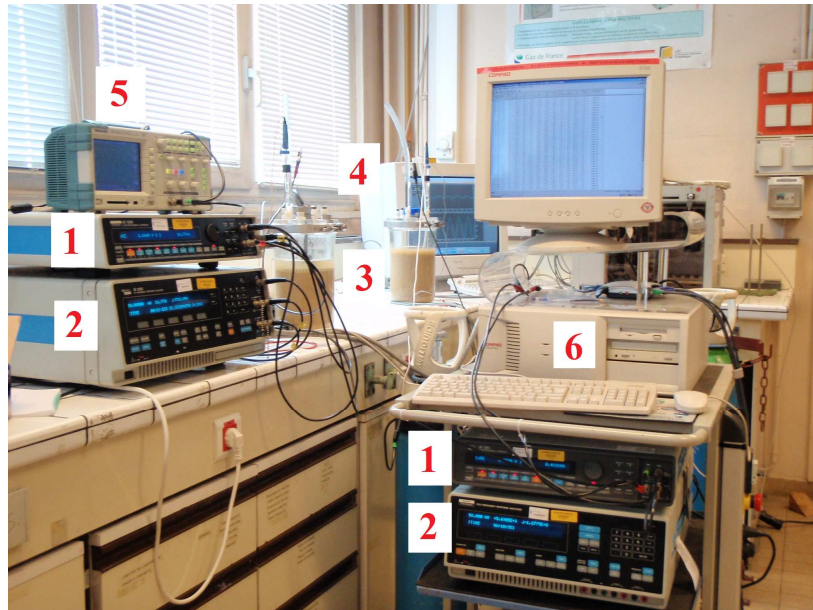
Nous allons présenter d'abord le montage expérimental utilisé ensuite les modes opératoires d'essai de corrosion AC.

### Banc d'essais pour l'étude de la corrosion AC

Le banc d'essais se compose d'éléments suivants :

- Potentiostat / contrôleur électrochimique : Solartron 1286 ou 1287 (1)
- Analyseur / générateur de tension alternative : Solartron 1250 ou 1255 (2)
- Cellule de corrosion (3)
- Centrale d'acquisition 100 kHz (4)
- Oscilloscope numérique Tektronix (5)
- Interface PC / cellule électrochimique pour le tracé de courbes de polarisation (logiciel Corrware) et d'impédancemétrie (logiciel Zplot) (6)

Le montage complet est représenté sur la Fig. (Adm. 1). Certains éléments ont été doublés pour réaliser deux essais simultanément.



*Fig. (Adm. 1) : Banc d'essais pour l'étude de la corrosion AC.*

La cellule de corrosion est une cellule cylindrique en verre contenant le milieu électrolytique. Celui-ci est soit une solution aqueuse (cas des essais sur échantillons en situation immergée en plein bain), soit du sable imprégné d'une solution aqueuse (cas des essais sur échantillons en situation simulant une situation enterrée, dits essais en soil box). La cellule comporte 3 électrodes (référence, travail, et contre-électrode) plongeant dans le milieu électrolytique.

L'électrolyte est une solution simulant les eaux souterraines préparée avec différentes concentrations de chlorure de potassium KCl, de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et d'hydroxyde de sodium NaOH pour ajuster le pH.. L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturée.

L'électrode de travail est le siège de la corrosion. Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés :

- Un échantillon en acier X70 (acier des canalisations modernes) enfermé dans un porte-échantillon étanche de sorte que seule une surface définie soit attaquée.
- Une sonde à résistance électrique qui mesure la perte d'épaisseur du métal par un procédé électrique.

La tension alternative est appliquée entre l'électrode de travail et la référence. Le courant circule alors dans un circuit fermé via la contre-électrode en acier platiné. La cellule est représentée sur la Fig. (Adm. 2) :



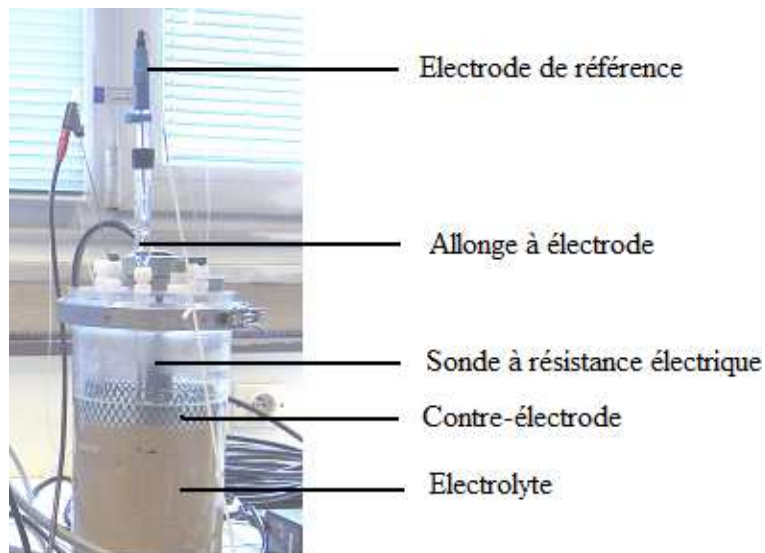


Fig. (Adm. 2) : Cellule de corrosion

### Description des essais réalisés

Deux séries d'essais ont été réalisées : l'une de moyenne durée avec les échantillons immergés dans le sable humide (situation de sol simulé, dites en « soil box ») et l'autre de courte durée avec les échantillons de disque immergés dans la solution électrolytique (situation dites en « plein bain »).

### Essais de « moyenne durée » en soil box

Ces essais sont destinés à étudier l'influence de certains paramètres électriques sur la vitesse d'attaque par corrosion AC. Nous avons effectué 8 essais (d'une durée totale, pour chaque essai, de quelques heures à quelques jours) sur des électrodes de type sondes à résistance électrique en faisant varier les paramètres suivants : amplitude de la perturbation alternative appliquée notée  $\Delta U_{AC}$ , valeur de protection cathodique  $U_{PC}$ , composition et pH de la solution. Ces sondes sont constituées d'une mince couche parallélépipédique de fer ou d'acier déposée sur un support isolant électrique. Le principe de la technique consiste à mesurer et suivre dans le temps la résistance électrique longitudinale de cette couche. Quand le fer se dissout par corrosion, la résistance électrique de cette couche augmente. Si l'attaque est uniforme, il y a une relation biunivoque entre la vitesse de croissance de la résistance électrique et la vitesse de corrosion. A condition de disposer d'une excellente précision pour la mesure des résistances électriques (on utilise une technique dérivée de la méthode du Pont de Wheatstone), la technique permet d'évaluer des vitesses même relativement faibles (de l'ordre de  $50\mu\text{m/an}$ ) en quelques jours d'exposition seulement. L'appareil utilisé (Metricorr<sup>®</sup>) indique directement la valeur de la vitesse de corrosion en  $\mu\text{m an}^{-1}$ .

Les essais sont réalisés en « soil box », c'est-à-dire dans un sable humide saturé d'eau au moyen d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KCl}$  comme électrolyte. Les conditions initiales pour chaque essai sont récapitulées dans le tableau suivant (tableau .Adm. 1).

*Tableau Adm.1 : Conditions de départ des essais sur une sonde électrique*

Essai	Départ	Fin	Durée (h)	C( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (g/L)	C( $\text{KCl}$ ) (g/L)	pH	$U_{AC, ON}$ (eff) (V)	$U_{PC, ON}$ (V)
1	7/07/08 17h	16/07/08 10h	209	2,5	2,5	10,4	3	-0,9
2	17/07/08 11h30	18/07/08 14h	21.5	2,5	2,5	12	6	-1,35
3	18/07/08 15h	21/07/08 13h	70	2,5	2,5	12	6	-1,1
4	21/07/08 14h	23/07/08 13h	47	2,5	2,5	12	6	-0,9
5	23/07/08 14h	25/07/08 10h	44	5	0	12	6	-1,35
6	25/07/08 10h	29/07/08 10h	96	5	0	12	6	-1,1
7	4/08/08 15h	7/08/08 9h	66	5	0,035	12	3	-1,35
8	7/08/08 10h	11/08/08 10h	96	5	0,035	12	3	-1,1

### **Mesure de la vitesse de corrosion**

Une fois les raccordements électriques effectués, la sonde est plongée dans le sable puis l'essai est rapidement lancé. Le boîtier enregistre alors les différents paramètres toutes les 5 minutes.

Pour chaque essai, on effectue également une acquisition de  $U(t)$  et  $I(t)$  quotidiennement ainsi qu'un diagramme d'impédance pour suivre les différents paramètres au cours du temps ( $R_E$ ,  $Q_{a,F}...$ ) et les relier à la vitesse réelle de corrosion mesurée par la sonde. Après l'essai, la sonde peut être réutilisée en la décapant préalablement avec une solution d'acide chlorhydrique additionnée d'un inhibiteur de corrosion.

### **Essais instantanés en solution d'électrolyte**

Ces essais « instantanés », donc de très courte durée (quelques minutes jusqu'à 1 heure au maximum), consistent en l'enregistrement simultané du courant et du potentiel alternatif destiné à vérifier l'influence du niveau de la protection cathodique sur la quantité de charges anodiques pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{KCl}$  sous une perturbation AC ( $\Delta U_{AC}$ ) de 4 V<sub>eff</sub>

Le pH a été dans tous les cas ajusté à 10,4 par l'ajout de quelques gouttes de NaOH à 0,1M, de manière à simuler sommairement l'alcalinisation se manifestant en pratique lors de l'application de la PC. La résistance d'électrolyte ( $R_E$ ) est maintenue à 560  $\Omega$ .

## Résultats et discussion

### Essais de courte durée

On effectue l'acquisition simultanée d' $U(t)$  et  $I(t)$  pour 3 valeurs d' $U_{PC}$ . La séparation des signaux a également été effectuée pour une série d'essais de courte durée (une durée de quelques minutes à une heure) destinée à étudier l'influence du niveau de protection cathodique pour une amplitude de perturbation alternative.

La Figure (Adm.3) représente les résultats obtenus pour trois potentiels de protection  $U_{PC}$  différents après une heure de polarisation dans le plein bain.

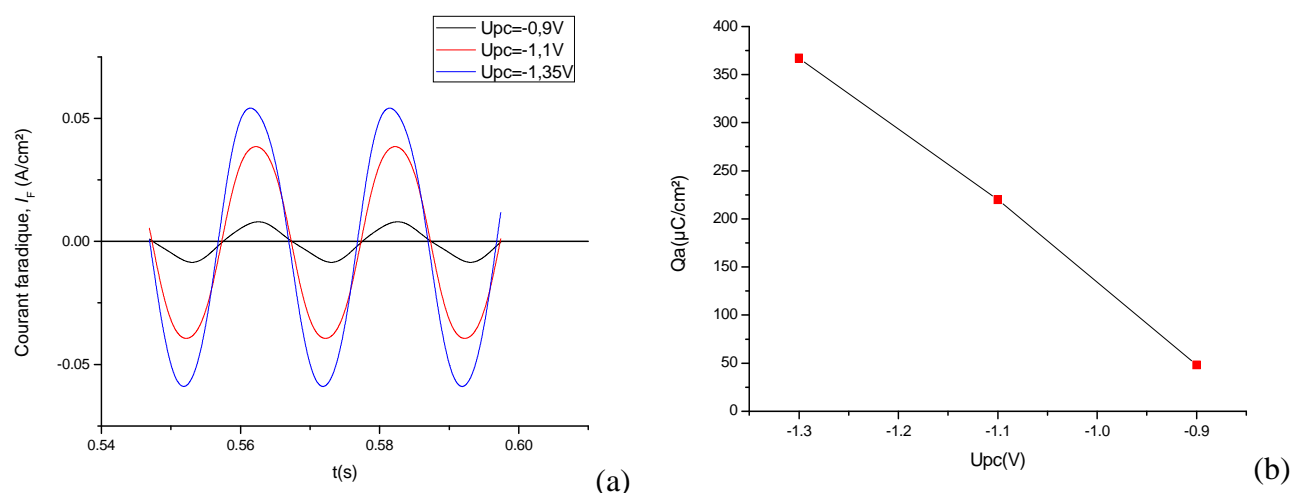


Fig. Adm 3 : Influence de la PC sur  $I_F$  (a) et  $Q_{a,F}$  (b), essais en solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KCl}$ ) avec  $\Delta U_{AC} = 4$  Volts (efficace)

Au premier regard, ce résultat est surprenant car en augmentant la polarisation cathodique nous pouvions nous attendre à observer une diminution de l'amplitude de l'excursion du courant faradique dans le domaine anodique. Or c'est le contraire qui est observé ici : lorsque la valeur de la polarisation cathodique augmente, le courant (ou la densité de courant) faradique augmente également, de même que l'excursion dans le domaine anodique, ainsi que la densité de charges anodiques (quasi-linéairement). Comme nous ne connaissons pas, à ce stade de l'expérimentation, la relation entre la densité de charge faradique anodique et l'intensité de l'attaque par corrosion, nous ne pouvons pas tirer de conclusion quant à cette observation.

Un tel comportement a déjà été observé dans des expériences de laboratoire ainsi que des essais sur site, par Stalder [52] ainsi que par Nielsen [32]. Il a été interprété comme attribuable au fait que l'effet alcalinisant de la polarisation cathodique contribue à accroître, localement au voisinage de l'acier, la conductivité du milieu, ce qui se traduit par une diminution de la résistance d'électrolyte. Par conséquent. Dans les expériences à  $\Delta U_{AC}$  donnée et constante que nous réalisons ici, cette diminution de la résistance d'électrolyte contribue à faire croître l'amplitude de la perturbation alternative au niveau de l'interface  $E(t)$  ( $\Delta U_{AC,OFF}$  ou  $\Delta E_{AC}$ ). Cette augmentation de  $E(t)$  conduit à une augmentation de l'amplitude du courant alternatif total, et donc à une augmentation de l'excursion anodique du courant total, tout comme de l'excursion anodique du courant faradique.

Cette interprétation, et les observations effectuées quant à l'évolution de l'amplitude du courant faradique et de la valeur de la charge faradique anodique, permettent de conclure qu'une heure de polarisation est suffisante pour modifier de façon significative la résistance d'électrolyte  $R_E$ .

De plus, dans ce cas, le fait d'augmenter la polarisation cathodique provoquera une augmentation de la valeur absolue de la composante continue du courant  $I_{DC}$ . Le tableau suivant regroupe les valeurs obtenues de  $I_{DC}$ , de  $I_{AC}$  (total) efficace et de leur rapport.

*Tableau Adm.2 :  $I_{AC}$ ,  $I_{DC}$  et  $|I_{AC}/I_{DC}|$  pour 3 valeurs de PC*

$U_{PC}$ (V)	$I_{AC}$ (A/m <sup>2</sup> )	$I_{DC}$ (A/m <sup>2</sup> )	$ I_{AC}/I_{DC} $
-0,9	71	-0,7	101
-1,1	72	-2,4	30
-1,3	75	-5,4	14

### **Essais de corrosion sur de moyennes durées en soil box**

En parallèle à l'essai de corrosion suivi avec la sonde à résistance électrique, quelques acquisitions simultanées de  $U(t)$  et  $I(t)$  tout au cours de chaque essai ont été effectuées. Les signaux sont traités ensuite pour évaluer le courant faradique  $I_F$ . Les charges faradiques anodiques sont ensuite calculées par intégration du courant faradique pendant une demi-période positive.

Pour chaque essai, nous avons par ailleurs déterminé la « vitesse de corrosion instantanée »  $V_{CORR}$  en prenant en compte 48 mesures d'épaisseur de métal (données par la sonde à résistance électrique) avant et après l'instant considéré.

On remarquera que du fait de la fréquence d'échantillonnage, la vitesse d'attaque ainsi obtenue est en fait une vitesse moyenne sur la durée de la période de temps nécessaire à l'échantillonnage des 96 mesures, soit environ 8 heures.

Nous pouvons alors calculer la quantité de charge anodique faradique à consommer pour obtenir la vitesse moyenne d'attaque ainsi déterminée, soit  $Q_{CORR}$ , en utilisant la loi de Faraday, soit :

$$Q_{CORR} = \frac{N \cdot F \cdot n}{S} \quad (\text{Eq. Adm.1})$$

$Q_{CORR}$  : Quantité théorique d'électricité anodique de la corrosion par unité de surface ( $C/cm^2$ )

N : nombre d'électrons mis en jeu lors de la demi-réaction de dissolution anodique (soit 2 e- pour le fer)

F : constante de Faraday ( $96500 \cdot 10^6 \mu C \cdot mol^{-1}$ )

n : nombre de moles de fer dissous durant une période complète (20 ms) pour obtenir la vitesse moyenne  $V_{CORR}$ .

S : surface de l'échantillon ( $cm^2$ )

Or, si e est l'épaisseur équivalente (en cm) de métal perdue pendant **une période complète**, et si  $V_{CORR}$  est la vitesse moyenne de corrosion déterminée par la sonde à résistance et mesurée en  $\mu m/an$ , nous pouvons écrire :

$$e = \frac{0,02 \cdot 0,0001}{365 \cdot 24 \cdot 3600} V_{CORR} = 6,34 \cdot 10^{-14} V_{CORR}$$

où

e : est en cm

$V_{CORR}$  est en  $\mu m/an$

En conséquence le nombre de mole de fer dissous pendant une période complète pour obtenir la vitesse moyenne  $V_{CORR}$  s'exprime par :

$$n = \frac{\rho \cdot S \cdot e}{M}$$

Où :

$\rho$  : densité de l'acier X70 (7,77 g.cm<sup>-3</sup>)

$e$  : épaisseur de métal perdue en cm, pendant une période complète (20 ms)

$M$  : masse molaire du fer (55,8 g.mol<sup>-1</sup>)

$n$  : nombre de mole de fer dissous pendant une période complète

$S$  : surface de l'échantillon en cm<sup>2</sup>

En raisonnant sur une unité de surface de l'échantillon, la quantité de charge anodique faradique théorique qu'il est nécessaire de fournir pour une période complète pour obtenir la vitesse moyenne expérimentale  $V_{CORR}$  mesurée s'exprime alors, en reportant l'expression de  $e$  en fonction de  $V_{CORR}$  dans cette dernière expression, puis l'expression de  $n$  dans l'équation Adm. 1 ci-dessus), par :

$$Q_{CORR} = \frac{N.F.\rho.e}{M} = 6.34.10^{-14} \cdot \frac{N.F.\rho \cdot V_{corr}}{M} \quad (\text{Eq. Adm.2})$$

$\rho$  : densité de l'acier X70 (7,77 g.cm<sup>-3</sup>)

$e$  : épaisseur de métal perdue en cm, pendant une demi-période anodique (20 ms)

$M$  : masse molaire du fer (55,8 g.mol<sup>-1</sup>)

$V_{CORR}$  : Vitesse instantanée de corrosion déterminée par la sonde à résistance électrique en  $\mu\text{m/an}$

$Q_{CORR}$  : Quantité d'électricité anodique faradique théorique par unité de surface (C/cm<sup>2</sup>) qu'il est nécessaire de fournir pour une période complète pour obtenir la vitesse moyenne expérimentale  $V_{CORR}$  en  $\mu\text{m/an}$

Ayant pu par ailleurs déterminer la charge anodique faradique consommée pendant une demi-période anodique, soit  $Q_{a,f}$ , et si l'on suppose qu'aucune charge anodique faradique n'est consommée pendant la demi-période cathodique, il est alors possible de déterminer par calcul le « rendement anodique » de dissolution, par la relation suivante :

$$R = \frac{Q_{CORR}}{Q_{a,F}} \times 100 \quad (\text{Eq. Adm.3})$$

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus pour chaque essai :

Tableau Adm. 3 : Résultats d'évaluation  $Q_{CORR}$ ,  $Q_{a,F}$  et  $R$ 

Essai	Date	$\Delta U_{AC}$ (eff. en V)	$U_{PC,ON}$ (V)	$V_{CORR}$ ( $\mu m/an$ )	$Q_{a,F}$ ( $\mu C/cm^2$ )	$Q_{CORR}$ ( $\mu C/cm^2$ )	$R(\%)$
1	7/07 17h	3	-0,9	25	124	4,26E-02	0,03
	8/07 10h			20	82	3,40E-02	0,04
	9/07 10h			17	69	2,90E-02	0,04
	16/07 10h			12	53	2,05E-02	0,04
2	17/07 16h30	6	-1,35	1500	905	5,11E+00	0,28
	18/07 14h			5800	1188	1,98E+01	0,83
3	21/07 9h30	6	-1,1	860	573	2,93E+00	0,26
4	21/07 14h	6	-0,9	150	255	5,11E-01	0,10
	22/07 14h			50	260	1,70E-01	0,03
	23/07 14h			35	195	1,19E-01	0,03
5	23/07 15h	6	-1,35	1500	914	5,11E+00	0,28
	24/07 14h			8000	1339	2,73E+01	1,02
	25/07 10h			16000	1644	5,45E+01	1,66
6	25/07 11h	6	-1,1	500	370	1,70E+00	0,23
	27/07 16h			150	317	5,11E-01	0,08
7	4/08 15h	3	-1,35	200	183	6,82E-01	0,19
	5/08 11h			1100	764	3,75E+00	0,25
8	7/08 14h	3	-1,1	20	141	6,82E-02	0,02

Ces résultats indiquent qu'en général moins de 1% (jusqu'à 1,7%) de la charge anodique faradique est utilisée pour la corrosion de l'acier.

### Discussion sur un critère fondé sur la charge anodique faradique

Ce résultat montre que d'autres réactions anodiques, et majoritaires par rapport à la réaction de dissolution du métal, interviennent dans le processus faradique anodique.

L'une des réactions anodique possibles en parallèle à la dissolution de l'acier est l'oxydation de l'hydrogène adsorbé, formée par les polarisations cathodiques (continue et alternative). L'autre réaction possible est l'oxydation de l'hydrogène généré également par la polarisation cathodique et dissous en solution au voisinage immédiat de l'électrode. En revanche, il est peu probable que  $Fe^{2+}$  soit formé en quantité significative par l'excursion cathodique puis ré-oxydé pendant l'excursion anodique comme nous l'avons montré dans le chapitre IV par les mesures de la spectroscopie Raman. Les deux réactions d'oxydation, hydrogène adsorbé et hydrogène dissous constitueraient alors une majeure partie de la charge anodique faradique totale, le complément étant utilisé pour la dissolution du métal.

Même si le rendement anodique est difficile à déterminer, il semble que la densité de charge anodique  $Q_{a,F}$  expérimentalement déterminée par la méthode de la dé-convolution augmente

avec la vitesse de corrosion instantanée. La Figure (Adm. 4) montre ainsi les variations de  $Q_{a,F}$  en fonction de  $V_{CORR}$  instantanée.

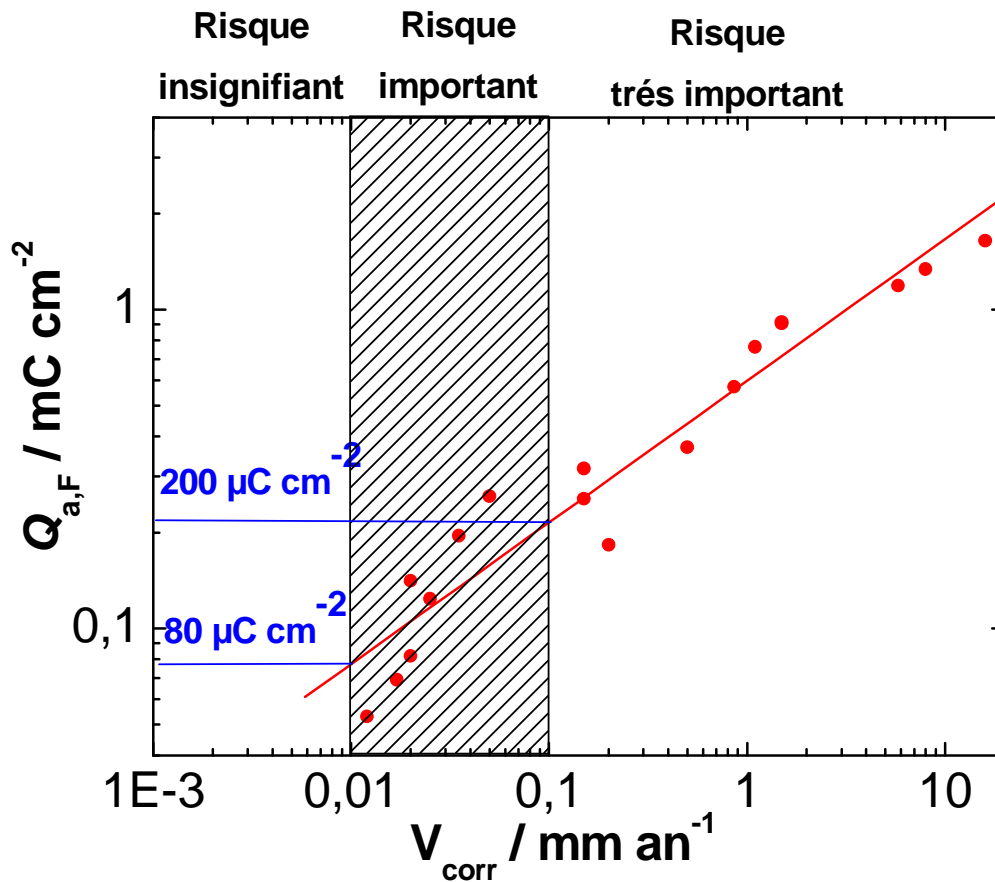


Fig. (Adm. 4) : Variations de  $Q_{a,F}$  en fonction de  $V_{CORR}$  instantanée pour l'ensemble des essais On observe une relation pratiquement linéaire entre  $Q_{a,F}$  et  $V_{CORR}$  instantané.

### Critère exploratoire

A partir de ces résultats il devient alors plausible de tenter d'explorer un critère de risques de corrosion AC basé sur la mesure expérimentale de  $Q_{a,F}$  :

- $Q_{a,F} < 80 \mu C/cm^2$  : La vitesse de corrosion est inférieure à  $10 \mu m/an$ . Le risque de corrosion AC est insignifiant.
- $80 < Q_{a,F} < 200 \mu C/cm^2$  : Le risque de corrosion AC est important, avec des vitesses de corrosion pouvant atteindre jusqu'à  $100 \mu m/an$ .
- $Q_{a,F} > 200 \mu C/cm^2$  : Le risque de corrosion AC est très important. Les vitesses de corrosion dépassent  $100 \mu m/an$ .

Notons que lorsque  $Q_{a,F}$  dépasse  $1000 \mu C/cm^2$ , les vitesses de corrosion sont de l'ordre de quelques mm/an ce qui se traduit par un percement de la paroi en quelques semaines !



Cette proposition de critère est le résultat d'un travail expérimental de quelques mois. Il va de soi qu'il ne s'agit à ce stade que d'un **critère exploratoire**. En effet il est absolument indispensable de consolider le critère en effectuant des essais similaires à ceux réalisés dans le cadre de cette étude, **mais sur de plus longues durées**, de façon à pouvoir mieux délimiter les frontières des domaines d'innocuité, de risque significatif et de risque sévère en fonction des évolutions (stabilisation, évolution à la hausse ou au contraire évolution à la baisse), des vitesses d'attaque observées sur des durées significatives. La modification du milieu au voisinage de la sonde peut ne pas atteindre son état stationnaire dans une semaine (durée maximum essayée dans cette étude préparatoire).

Il est important de noter que dans la mesure où il est possible, à partir des observations effectuées dans cette étude, que l'oxydation anodique de l'hydrogène adsorbé et l'hydrogène dissous produits par les polarisations cathodiques entrent pour une portion majoritaire dans le total des effets anodiques faradiques, il sera alors intéressant d'examiner au cours de ces essais non seulement la charge anodique faradique mais aussi **la charge cathodique faradique**, ou bien **la charge cathodique faradique en deçà d'une certaine valeur seuil de potentiel interfacial**, car cette dernière pourrait être utilisée comme un indicateur de l'intensité de la réduction de l'eau.

## Conclusions et perspectives

Les résultats d'essais présentés dans cet addendum ont permis de proposer un **critère exploratoire** pouvant servir de point de départ à l'élaboration d'une méthodologie d'évaluation sur site du « risque » de corrosion AC.

Le résultat le plus remarquable des essais réalisés est que nous avons observé que seule une très faible proportion de la quantité de charge anodique faradique est utilisée dans le processus de corrosion de l'acier lui-même, en moyenne largement inférieure à 1 % et au maximum de 1,7 % dans les essais de « moyenne durée » réalisés.

Ce résultat surprenant signifie que d'autres réactions faradiques que la dissolution du métal sont mises en jeu pour consommer la charge anodique faradique déterminée expérimentalement. Une hypothèse plausible est que la principale réaction ainsi mise en jeu soit la réaction d'oxydation des espèces hydrogènes (adsorbée ou dissous) produites par réduction de l'eau pendant les excursions cathodiques et la protection cathodique, lorsque celles-ci permettent d'activer effectivement la réduction de l'eau.

Les essais ont montré un résultat désormais bien connu, à savoir qu'en présence d'une polarisation cathodique inappropriée (trop élevée), se produit un accroissement de la conductivité de la solution, probablement imputable à l'alcalinisation locale du milieu au voisinage de l'acier consécutivement aux polarisations cathodiques.

Cet accroissement de conductivité a un effet « auto-catalytique » sur la corrosion AC puisque dès lors que la conductivité s'accroît, l'amplitude de la perturbation **interfaciale** ( $\Delta E_{AC}$ ) s'accroît, pour une amplitude de perturbation totale ( $\Delta U_{AC}$ ) donnée. Lorsque la polarisation cathodique est réellement élevée cet effet se traduit rapidement par une vitesse d'attaque élevée.

Le développement et la validation d'un critère fiable fondé sur la mesure de  $Q_{a,F}$  ou sur toute autre grandeur équivalente, exige un travail plus approfondi, consistant notamment à examiner l'influence des « temps d'essai longs » sur la validité du critère proposé.

Un des enjeux majeurs des futurs travaux dans ce domaine est de montrer dans quelles mesures, les conditions de polarisation cathodiques peuvent à terme devenir problématiques, du fait du passage dans le domaine de la réduction de l'eau, sur des fractions de temps et avec des densités de courant trop importantes, lors des excursions cathodiques, et en conséquence du fait d'un effet catalytique du phénomène de corrosion AC par diminution progressive de la conductivité de l'électrolyte.

Il paraît dans ces conditions opportun de s'intéresser dans la suite de ce travail non seulement à la quantité de charges anodiques faradiques mais aussi à la quantité de charges cathodiques faradiques. En effet cette quantité peut constituer un indicateur pour repérer les conditions pour lesquelles se produit un passage dans le domaine de la réduction de l'eau, sur des fractions de temps et avec des densités de courant trop importantes, lors des excursions cathodiques.